

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS  
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



*Trabajo Fin de Grado*

**MODELADO DE UN PROCESO HÍBRIDO DE  
SEPARACIÓN CON MEMBRANAS DE  
PERVAPORACIÓN PARA LA  
PURIFICACIÓN DE BIO-BUTANOL.**

**(Modeling of a hybrid separation process with  
pervaporation membranes for bio-butanol  
purification)**

Para acceder al Título de

***Graduado/a en Ingeniería Química***

Autor: Pablo Sánchez Diz

TÍTULO	MODELADO DE UN PROCESO HÍBRIDO DE SEPARACIÓN CON MEMBRANAS DE PERVAPORACIÓN PARA LA PURIFICACIÓN DE BIO-BUTANOL		
AUTOR	PABLO SÁNCHEZ DIZ		
DIRECTOR/CODIRECTOR	EUGENIO DANIEL GORRI CIRELLA		
TITULACIÓN	GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA	FECHA	14/07/2020

## PALABRAS CLAVE

Pervaporación, híbrido, bio-butanol, integración energética, purificación.

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La problemática actual que presentan los combustibles fósiles ha desencadenado un interés creciente en la incorporación de las energías renovables en la sociedad. En lo respectivo al transporte, el bio-butanol se presenta como una alternativa real y prometedora, debido a sus atractivas propiedades fisicoquímicas.

El objetivo global de este trabajo es profundizar en el estudio de la recuperación de butanol de mezclas acuosas ABE mediante un proceso híbrido de pervaporación y columnas de destilación. En relación con este objetivo global se plantean cuatro objetivos parciales:

- Modelado de un módulo de pervaporación, incluyendo membranas selectivas desarrolladas por el grupo de investigación PAS.
- Simulación de un sistema de columnas de destilación adecuado para separar la mezcla procedente de la pervaporación.
- Integración energética del sistema global. Minimización del consumo energético.
- Comparación del consumo obtenido con los hallados en la literatura.

## RESULTADOS

El primer paso fue llevar a cabo el modelado de la separación del producto de la fermentación en un módulo de membranas de pervaporación, suponiendo una entrada de 150 Kmol/h de mezcla ABE al 2% en butanol. A la vista de los bajos flujos de permeado obtenidos, se supuso una batería de 10 fermentadores, cada uno con dos módulos de

## Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

pervaporación conectados en cascada a su salida. El caudal de permeado final obtenido fue de 980 kg/h con un 15,4% de butanol.

Esta corriente de permeado se introdujo a una secuencia de columnas de destilación basadas en el punto de ebullición, de la que se obtiene una corriente de bio-butanol de 151,23 kg/h al 99,98% de pureza; la acetona y el etanol se recuperan como subproductos.

En cuanto al consumo energético, se determinó que un total de 19,36 MJ/kg butanol debían ser suministrados con fines de calentamiento. Sin embargo, tras una integración energética aplicada a las corrientes implicadas en la secuencia de columnas, se redujo este valor a 18,1MJ/kg butanol.

Los valores de consumo hallados en la literatura para este tipo de secuencia oscilan los 22 MJ/kg butanol, por encima de los obtenidos en esta simulación. Esta diferencia se debe principalmente a las membranas de pervaporación empleadas, cuya afinidad por el butanol favorece su purificación y reduce el consumo energético.

## CONCLUSIONES

Tras realizar la simulación del proceso de obtención de bio-butanol, se ha corroborado su viabilidad técnica y se ha optimizado energéticamente a pequeña escala, dando paso a un posible escalado a nivel industrial y análisis económico detallado. Contrastando los resultados obtenidos con la literatura de referencia, resalta la importancia de las membranas de pervaporación en el proceso general de purificación de bio-butanol, cuyo estudio se postula como primordial en futuros trabajos.

## BIBLIOGRAFÍA

Baleta, B., 2019. Simulation and Heat Integration of downstream Processing of Aqueous Acetone-Butanol-Ethanol Solutions. Bachelor Thesis. TU Wien.

NORKOBILOV, A., GORRI, D. y ORTIZ, I., 2017. Process flowsheet analysis of pervaporation-based hybrid processes in the production of ethyl tert-butyl ether. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 92, no. 6, pp. 1167-1177. ISSN 10974660. DOI 10.1002/jctb.5186.

<b>TITLE</b>	<b>MODELING OF A HYBRID SEPARATION PROCESS WITH PERVAPORATION MEMBRANES FOR BIO-BUTANOL PURIFICATION</b>		
<b>AUTHOR</b>	<b>PABLO SÁNCHEZ DIZ</b>		
<b>DIRECTOR/CODIRECTOR</b>	<b>EUGENIO DANIEL GORRI CIRELLA</b>		
<b>DEGREE</b>	<i>DEGREE IN CHEMICAL ENGINEERING</i>	<b>DATE</b>	14/07/2020

## KEYWORDS

Pervaporation, hybrid, bio-butanol, energy integration, purification.

## SCOPE

The current problem of fossil fuels has triggered a growing interest in the incorporation of renewable energy into society. In terms of transport, bio-butanol is presented as a real and promising alternative, due to its attractive physicochemical properties.

The overall objective of this work is to deepen in the study of the recovery of butanol from ABE aqueous mixtures through a hybrid pervaporation and distillation columns process. In relation to this overall objective, four partial objectives are set:

- Modeling of a pervaporation module, including selective membranes developed by the PAS research group.
- Simulation of a system of distillation columns suitable to separate the mixture from pervaporation.
- Energy integration of the global system. Minimization of energy consumption.
- Comparison of consumption obtained with those found in the literature.

## RESULTS

The first step was to carry out the modeling of the separation of the fermentation products in a pervaporation membrane module, assuming an inlet flowrate of 150 Kmol/h of ABE mixture at 2% in butanol. In view of the low permeate flows obtained, a

## Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

battery of 10 fermenters was assumed, each with two pervaporation modules cascaded at its output. The final permeate flowrate obtained was 980 kg/h with 15.4% butanol.

This permeate stream was introduced to a sequence of distillation columns based on boiling point, from which a bio-butanol stream of 151.23 kg/h at 99.98% purity is obtained; acetone and ethanol are recovered as by-products.

In terms of energy consumption, a determining variable in the process, a total of 19,36 MJ/kg butanol is calculated that need to be provided for heating purposes. However, after energy integration applied to the currents involved in the columns sequence, this value was reduced to 18.1MJ/kg butanol.

The consumption values found in the literature for this type of sequence oscillate the 22MJ/kg butanol, above those obtained in this simulation. This difference is mainly due to the pervaporation membranes used, whose affinity for butanol promotes its purification and reduces energy consumption.

## CONCLUSIONS

After simulating the process of obtaining bio-butanol, its technical feasibility has been corroborated and has been optimized energetically on a small scale, giving way to possible industrial scaling and detailed economic analysis. Contrasting the results obtained with the reference literature, it highlights the importance of pervaporation membranes in the general process of bio-butanol purification, whose study is postulated as primary in future work.

## REFERENCES

- Baleta, B., 2019. Simulation and Heat Integration of downstream Processing of Aqueous Acetone-Butanol-Ethanol Solutions. Bachelor Thesis. TU Wien.
- NORKOBILOV, A., GORRI, D. y ORTIZ, I., 2017. Process flowsheet analysis of pervaporation-based hybrid processes in the production of ethyl tert-butyl ether. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 92, no. 6, pp. 1167-1177. ISSN 10974660. DOI 10.1002/jctb.5186.

## ÍNDICE

1.1- ESTADO DEL ARTE .....	1
1.2-BIO-BUTANOL.....	3
1.3- FORMAS DE OBTENCIÓN .....	4
1.3.1- PRODUCCIÓN A PARTIR DE PETRÓLEO .....	5
1.3.2-FERMENTACIÓN ABE.....	5
1.4-PERVAPORACIÓN .....	8
1.5-COLUMNAS DE DESTILACIÓN.....	11
1.5.1-Basadas en el punto de ebullición .....	11
1.5.2-Con un decantador al principio.....	12
1.6-INTEGRACIÓN ENERGÉTICA .....	13
2-OBJETIVOS.....	15
3-METODOLOGÍA .....	16
3.1-ANÁLISIS DEL MÉTODO TERMODINÁMICO .....	16
3.2- DISEÑO DE UNA BATERÍA DE FERMENTADORES PARA UNA PLANTA PILOTO Y MEZCLA ABE. ....	19
3.3- MODELADO DEL MÓDULO DE MEMBRANAS DE PERVAPORACIÓN .....	19
3.4-DISEÑO DE UNA RED DE COLUMNAS DE DESTILACIÓN.....	24
3.5-INTEGRACIÓN ENERGÉTICA .....	28
4-RESULTADOS .....	32
4.1-MÓDULOS DE PERVAPORACIÓN .....	32
4.2-PURIFICACIÓN DEL BUTANOL.....	34
4.3-INTEGRACIÓN ENERGÉTICA .....	35
5-CONCLUSIONES.....	37

<b>ANEXO 1: MODELADO EN ACM DEL MÓDULO DE MEMBRANAS DE PERVAPORACIÓN</b>	
.....	39
<b>ANEXO 2: PERFILES DE COMPOSICIÓN Y ESPECIFICACIONES DE LAS COLUMNAS DE DESTILACIÓN</b>	
.....	44
<b>ANEXO 3: DEFINICIÓN DE VARIABLES EN ASPEN ENERGY ANALIZER</b>	
.....	46
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	
.....	47

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1-</b> Comparación de las propiedades del butanol con otros combustibles (Pugazhendhi et al. 2019).....	4
<b>Tabla 2-</b> Azeótropos en la mezcla ABE (Kujawska et al. 2015).....	7
Tabla 3-Características del soporte utilizado (González, 2020). ....	20
<b>Tabla 4-</b> Retenido y permeado de dos módulos en cascada. ....	32
<b>Tabla 5-</b> Necesidades energéticas de las columnas de destilación.....	35
<b>Tabla 6-</b> Diseño de la red de intercambiadores de calor. ....	36
<b>Tabla 7-</b> Utilities necesarias.....	36
 <b>Tabla A2. 1-</b> Especificaciones de las columnas de destilación.....	 45
 <b>Tabla A3. 1-</b> Corrientes que tienen lugar en la integración energética.....	 46
<b>Tabla A3. 2-</b> Utilities. ....	46



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> -Consumo de combustibles fósiles a lo largo del tiempo (Ritchie and Roser, 2019).....	2
<b>Figura 2</b> -Proceso de obtención del butanol. ....	6
<b>Figura 3</b> - Acidogénesis y solventogénesis de la <i>C.acetobutylicum</i> . ....	6
<b>Figura 4</b> -Pervaporación a vacío. ....	9
<b>Figura 5</b> -Adsorción, difusión y desorción. ....	10
<b>Figura 6</b> - Destilación basada en el punto de ebullición. ....	11
<b>Figura 7</b> - Destilación con un decantador al principio.....	12
<b>Figura 8</b> -Diagrama VLE y VLLE para la mezcla butanol-agua utilizando la base de datos “VLE-IG” y datos experimentales, a 1 bar de presión. ....	17
<b>Figura 9</b> -Diagrama LLE para la mezcla butanol-agua, usando la base de datos LLE-ASPEN. ....	18
<b>Figura 10</b> -Diagrama LLE para la mezcla butanol-agua en la región cercana a 20°C, usando la base de datos LLE-ASPEN.....	18
<b>Figura 11</b> -Esquema general de la disposición de los fermentadores y los módulos de pervaporación.....	23
<b>Figura 12</b> -Diagrama de flujo de las columnas de destilación y un decantador intermedio. ....	26
<b>Figura 13</b> -Composite curves.....	29
<b>Figura 14</b> -HEN Diagram inicial por encima del Pinch.....	29
<b>Figura 15</b> -HEN Diagram inicial por debajo del Pinch.....	30
<b>Figura 16</b> -HEN Diagram final por encima del Pinch. ....	31
<b>Figura 17</b> -HEN Diagram final por debajo del Pinch.....	31
<b>Figura 18</b> -Composición en masa de la corriente de permeado. ....	33
<b>Figura 19</b> -Flujos y composiciones de las corrientes de salida del proceso. ....	34

## Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

<b>Figura A2. 1-</b> Perfiles de composición en masa de la fase líquida en la columna C1. ....	44
<b>Figura A2. 2-</b> Perfiles de composición en masa de la fase líquida en la columna C2. ...	44
<b>Figura A2. 3-</b> Perfiles de composición en masa de la fase líquida en la columna C3. ....	45
<b>Figura A2. 4-</b> Perfiles de composición en masa de la fase líquida en la columna C4. ....	45
<b>Figura A3. 1-</b> Evolución del índice de coste total frente al $\Delta T_{min}$ (°C).....	46

## 1-INTRODUCCIÓN

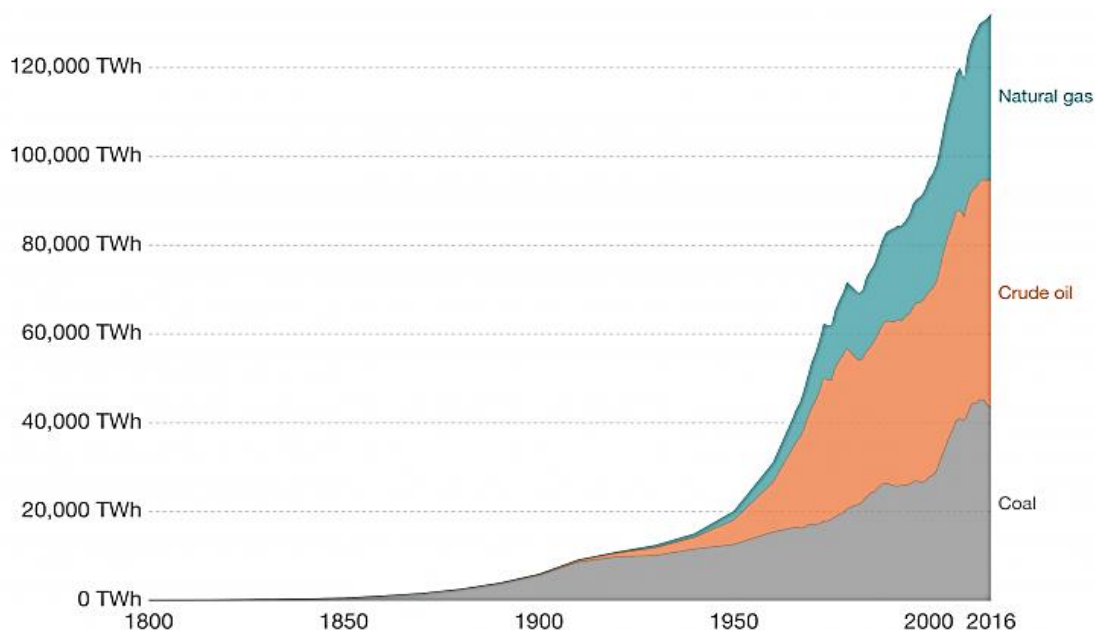
En este trabajo se desarrollan avances en cuanto a la investigación del uso del butanol como bio-combustible, estudiando tanto su forma de obtención como su purificación. De este modo, se proporciona una alternativa a los combustibles fósiles ambiental y económicamente prometedora.

El proceso de obtención del butanol consta de varias etapas que se explicarán a lo largo del trabajo:

- Fermentación ABE
- Pervaporación
- Secuencia de columnas de destilación
- Integración energética

### 1.1- ESTADO DEL ARTE

Para entender el estudio que se pretende realizar, es necesario comprender la evolución de los combustibles fósiles en los últimos tiempos. A partir de la revolución industrial, el carbón se convirtió en el combustible fósil más empleado. Esto se mantendría hasta el comienzo del siglo XX, donde el carbón pasó de representar el 96% al 30% de este sector; surgieron el petróleo y el gas natural. Hoy en día, el petróleo es el más empleado (39%), seguido del carbón (33%) y el gas natural (28%). En la Figura 1, se muestra la evolución del uso de estos combustibles fósiles a lo largo del tiempo:



*Figura 1-Consumo de combustibles fósiles a lo largo del tiempo (Ritchie and Roser, 2019).*

El uso creciente del petróleo como fuente de energía ha favorecido a los países que disponen de las principales reservas de petróleo: Estado Unidos, Canadá, Rusia y Arabia Saudí. El resto de países presentan una elevada dependencia de los primeros para su abastecimiento, lo cual es una gran desventaja.

Sin embargo, este no es el principal problema que presentan los combustibles fósiles. Hay dos aspectos fundamentales que deben ser considerados: son una fuente de energía finita y son muy perjudiciales para el medio ambiente.

A nuestra disposición están numerosos estudios y artículos que detectan una clara decadencia en la disponibilidad de estos combustibles y que estiman su pico de caída sobre el 2030 (Höök y Tang 2013).

En lo que respecta al medio ambiente, la quema de combustibles fósiles es la mayor fuente de CO<sub>2</sub>, principal gas de efecto invernadero (GEI) y, por ende, gran contribuyente al calentamiento global. Las emisiones de GEI y, como consecuencia, la temperatura de la tierra son las más altas en los últimos 800.000 años y están produciendo el cambio climático que hoy en día ya se está padeciendo (Baleta,2019).

La quema de combustibles fósiles también emite contaminantes y partículas que nos exentan de un aire limpio. Un estudio de Greenpeace y el Centro de Investigación en Energía y Aire Limpio afirma que estas fuentes de energía están detrás de alrededor de

4.5 millones de muertes anuales, lo que equivale aproximadamente a un 3.3% del PIB mundial. (Fernández, 2020).

El Panel Intergubernamental contra el Cambio Climático (IPCC) aseguraba en 2007 que el creciente uso de dichos combustibles era la principal causa del calentamiento global. La preocupación por el medio ambiente es cada vez mayor, tanto que los gobiernos empiezan a restringir el uso de las fuentes no renovables y promover las energías limpias. Es por ello, que muchos investigadores se han centrado estos últimos años en encontrar la forma de cubrir las necesidades de una población en aumento y con gran desarrollo tecnológico, tomando fuentes de energía renovables. La producción de bio-combustibles está siendo uno de los temas más tratados e investigados del momento, puesto que supondría un gran impacto en todo el mundo al suplir el petróleo en un aspecto tan cotidiano y abundante como es el transporte.

## **1.2-BIO-BUTANOL**

Entre las alternativas existentes destaca el bio-butanol como combustible “verde”. Su contenido energético (35.1MJ/kg) es muy cercano al de la gasolina (37.6MJ/kg). Esto permite que se pueda usar en motores diseñados exclusivamente para gasolina, sin tener que realizar ninguna modificación, lo cual es una gran ventaja a la hora de introducirlo al mercado.

Además, su hidrofobicidad, baja presión de vapor, gran capacidad calorífica y mayor miscibilidad que el etanol hacen que la opción de mezclar butanol-diésel resulte factible. En la siguiente tabla se muestran las características del diésel, butanol, etanol y gasolina:

*Tabla 1-Comparación de las propiedades del butanol con otros combustibles (Pugazhendhi et al. 2019).*

	Diesel	Gasoline	Ethanol	n-Butanol
Properties	C <sub>12</sub> -C <sub>25</sub>	C <sub>4</sub> -C <sub>12</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH
Molecular weight	198.4	111.19	46.07	74.11
Cetane number	40-55	0-10	5-8	25
Octane number	20-30	80-99	85	96
Density (g/mL) at 20 °C	0.82-0.86	0.72-0.78	0.789	0.808
Flash point (°C)	65-88	-45 to -38	14	35
Boiling point (°C)	180-370	25-215	78.5	117.7
Flammability (% vol)	1.5-7.6	0.6-8	3.3-19	1.4-11.2
Saturation pressure (kPa) at 38C	1.86	31.01	0.78522	2.27
Viscosity (mm <sup>2</sup> /s)	1.9-4.1	0.4-0.8	1.2-1.074	2.63
Energy density (MJ/L)	35.86	32	25	29.2

En la Tabla 1 se observa como el etanol también se puede emplear como bio-combustible. No obstante, dada su corrosividad, tiende a dañar el motor cuando se usa por un largo periodo de tiempo (Baleta,2019).

A la vista de los estudios y los datos mostrados, se puede afirmar que el butanol es el bio-combustible con mayor potencial para ser el combustible del futuro.

### 1.3- FORMAS DE OBTENCIÓN

Son dos las técnicas que se emplean para la producción de butanol. En torno al año 1915 se comenzó a llevar a cabo la fermentación ABE, que usaba biomasa como materia prima. En 1950, después de la Segunda Guerra Mundial, la industria petroquímica ganó popularidad y ofreció una forma más barata de obtener grandes cantidades de butanol. Esto supuso el cierre de la mayoría de las plantas de fermentación ABE.

No obstante, debido al agotamiento de las reservas de petróleo, su coste creciente y la actual preocupación por el medio ambiente, la fermentación de biomasa vuelve a cobrar importancia en la producción de butanol.

### 1.3.1- PRODUCCIÓN A PARTIR DE PETRÓLEO

Este método tuvo su auge en los años 50 y está basado en rutas petroquímicas. El proceso de producción se trata de una condensación aldólica de acetaldehídos, seguida de una deshidratación e hidrogenación de croton aldehído.

El butanol producido a partir del petróleo se le denomina petro-butanol (González, 2020).

### 1.3.2-FERMENTACIÓN ABE

La fermentación ABE consiste en la conversión de carbohidratos como la glucosa a acetona, butanol y etanol, en medio acuoso. Uno de los sustratos más empleados es la biomasa lignocelulósica, debido a su reducido precio, disponibilidad y abundancia, además de no competir con el mercado de alimentación. Este tipo de biomasa se reconoce como la fuente más renovable y económica en el mundo y está formada por celulosa, hemicelulosa y lignina, siendo la celulosa la principal fuente energética. Estos componentes se encuentran en la gran mayoría de las plantas (Baleta, 2019).

También existen otras materias primas aptas para la producción de bio-butanol, como trigo, cebada, maíz, almidón, yuca, malas hierbas, etc... Por lo general, se hablará de biomasa como materia prima de la fermentación ABE.

La bacteria usada para llevar a cabo esta digestión anaerobia procede de la familia *Clostridium*, que puede convertir distintos sustratos como xilosa, glucosa, lactosa, xilano, glicerol o almidón. Las principales cepas empleadas son la *C. acetobutylicum* y la *C. beijerinckii*, capaces de producir 9-12g/L de butanol con 40-60g/L de glucosa. No obstante, también se distinguen otras cepas capaces de realizar dicha fermentación, como la *C. Saccharobutylicum* o la *C. Saccharoperbutylacetonicum*. (Pugazhendhi et al. 2019).

La fermentación ABE presenta dos fases distinguibles, la acidogénesis y la solventogénesis. En la primera, la bacteria se somete a una fase de crecimiento en la que produce ácido acético y butírico; el pH del medio decrece a 4.5 debido a la formación de dichos ácidos. La acumulación de éstos inicia la solventogénesis, donde se produce la acetona, butanol y el etanol. Finalmente, la bacteria pierde su bioactividad y forma esporas por autólisis (Pugazhendhi et al. 2019). En las Figuras 2 y 3 se muestran

## Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

esquemas del proceso de fermentación desde un punto de vista más general y otro más detallado:

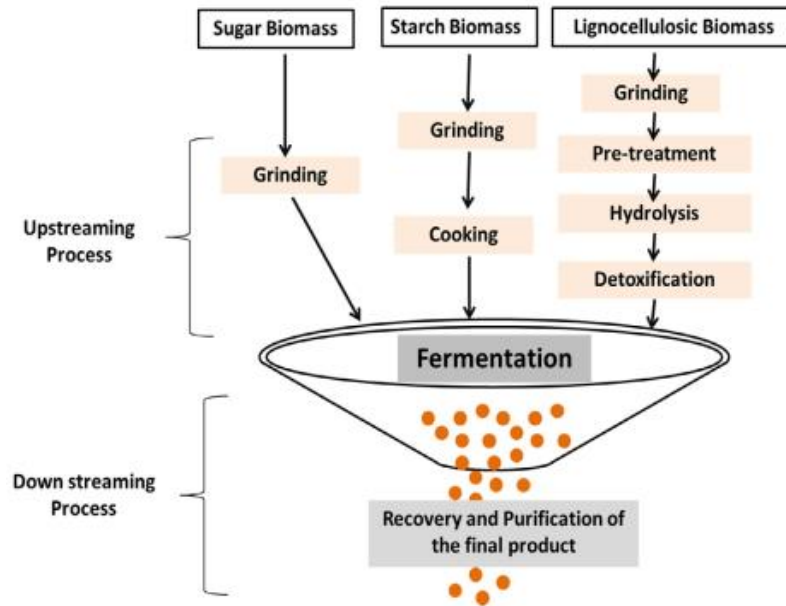


Figura 2-Proceso de obtención del butanol.

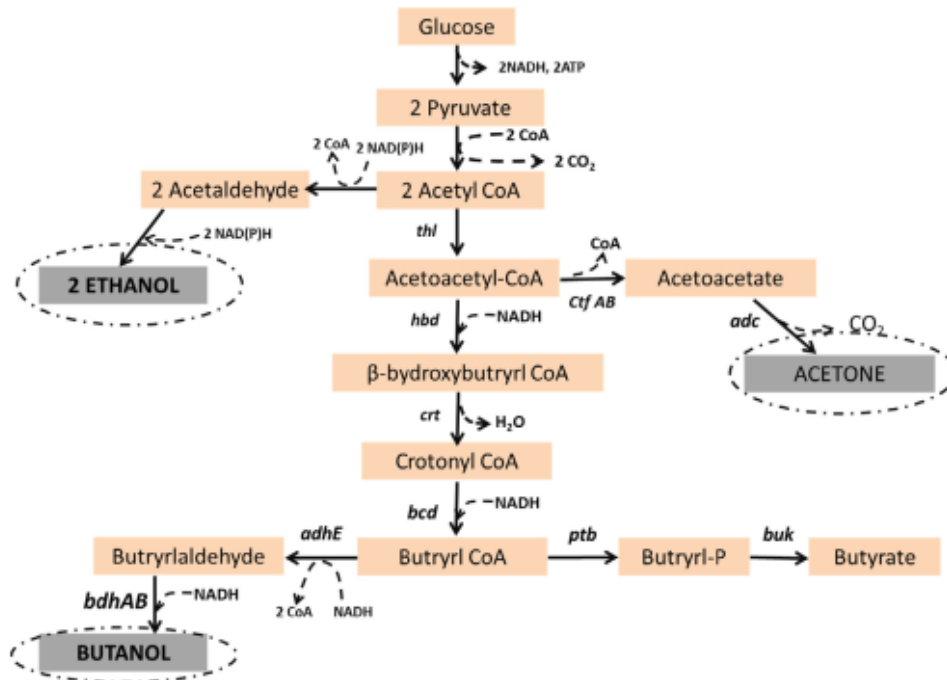


Figura 3- Acidogénesis y solventogénesis de la *C. acetobutylicum*.

A la hora de llevar este proceso a escala industrial se presentan los siguientes problemas:



## Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

-La inhibición de la propia bacteria. La máxima concentración que se suele obtener en la fermentación es de 20g/L de butanol y una relación en masa de 3:6:1 de acetona, butanol y etanol. Esto se debe a que el butanol es tóxico para la propia bacteria, de forma que se auto inhibe y la fermentación se detiene.

-La presencia de dos azeótropos en la mezcla obtenida tras la fermentación:

*Tabla 2-Azeótropos en la mezcla ABE (Kujawska et al. 2015).*

System	Azeotrope	Temperature of azeotrope [°C]	Water content in azeotrope [wt%]
Water-n-butanol	Heterogeneous	91.7-92.4	38.0
Water-ethanol	Homogeneous	78.1	4.4

El azeótropo homogéneo entre el agua y el etanol impide obtener etanol más concentrado que el 95% aproximadamente, mediante columnas de destilación. En cuanto al azeótropo heterogéneo entre el butanol y el agua, se podrá separar en un decantador, ya que presenta dos fases. Además, dado que las moléculas presentes en la mezcla son bastante diferentes, se manifiesta un comportamiento no ideal.

-La gran demanda energética para la purificación del butanol, debido a las bajas concentraciones obtenidas en la fermentación. En el caso de emplear columnas de destilación, es necesario suministrar una cantidad de calor igual al calor latente de vaporización, ya que debe alcanzarse el equilibrio termodinámico líquido-vapor. Además, se necesita eliminar grandes cantidades de agua producidas en la fermentación, lo cual se traduce en elevados gastos energéticos.

Para corregir estos problemas se sugieren distintas soluciones:

-Uso de técnicas de modificación genética para fabricar microorganismos resistentes a la toxicidad de los productos.

-Uso de técnicas In-Situ Product Recovery (ISPR) para evitar la inhibición y a su vez reducir la demanda energética. Son empleadas con asiduidad en las líneas de investigación relacionadas con la fermentación ABE.

Una técnica ISPR consiste en un método de separación distinto a las columnas de destilación que se aplica directamente a la salida del fermentador. De esta forma, se

## Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

extrae constantemente la mezcla de productos del fermentador, disminuyendo su concentración en el interior y, por ende, evitando la inhibición. Así, se consiguen mayores flujos de productos.

Estas técnicas son útiles para reducir el consumo energético, ya que tienen principios diferentes a una columna de destilación, de modo que no será necesario eliminar toda el agua mediante ebullición. No obstante, por sí solas no bastan para purificar el butanol, sino que habrá que acompañarlas de una serie de columnas (Baleta, 2019).

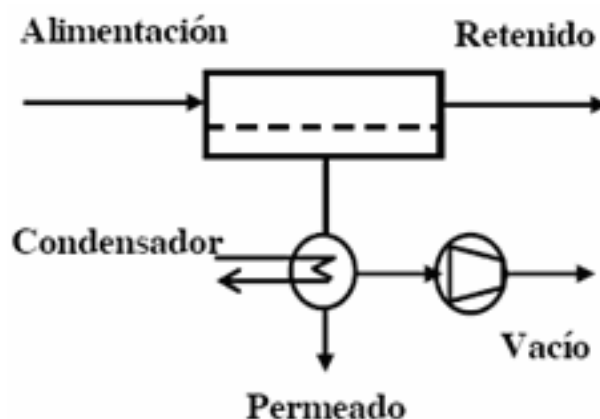
Algunos ejemplos de estas técnicas son la adsorción, gas stripping, extracción líquido-líquido, osmosis inversa o pervaporación. Este trabajo se centrará en la pervaporación como técnica ISPR empleada.

### 1.4-PERVAPORACIÓN

La pervaporación es una técnica de separación por membranas que permite separar mezclas líquidas binarias o multicomponentes. El transporte de materia a través de la membrana ocurre debido a una diferencia en los potenciales químicos entre los dos lados de la membrana. Esto puede lograrse a través de diferencias de temperaturas (thermopervaporation), un gas de barrido en el permeado (sweep gas pervaporation) o con una diferencia de presiones (vacuum pervaporation) (Kujawska et al. 2015).

El tipo de pervaporación en el que se centra este trabajo es la de vacío, donde el gradiente impulsor es la diferencia entre la presión parcial de los componentes en el permeado y la presión parcial del teórico vapor en equilibrio con la alimentación líquida.

En la Figura 4 se muestra un esquema del funcionamiento de la pervaporación a vacío:



*Figura 4-Pervaporación a vacío.*

Como se observa en la figura, la alimentación entra líquida al módulo de pervaporación. Una membrana situada en su interior deja pasar preferentemente uno de los solutos (formando la corriente de permeado), mientras que el resto abandona el módulo en la corriente de retenido. En el lado del permeado se hace vacío por medio de una bomba para conseguir el gradiente impulsor, de forma que se vaporiza. Si se pretende obtener el permeado en fase líquida, se introduce un condensador a la salida del módulo.

Las membranas empleadas para esta técnica son densas, es decir no porosas. Esto implica que el transporte de materia a través de la membrana está gobernado por el fenómeno solución-difusión. El término solución tiene en cuenta la afinidad entre el soluto y la membrana, es decir, si se solubilizará o no. La difusión se refiere a cómo se difunde el soluto solubilizado a través de la membrana. Por tanto, la composición de las membranas y la temperatura a la que se lleva a cabo la pervaporación se presentan como aspectos claves (Shao y Huang 2007).

En líneas generales, hay tres pasos fundamentales que describen la interacción entre el soluto disuelto en la alimentación y la membrana. El primero es la adsorción del soluto de la alimentación líquida a la membrana. Después el soluto se difunde a lo largo de la misma y finalmente tiene lugar la desorción a la fase vapor en la cámara de permeado (Luis y Van der Bruggen 2015). En la Figura 5 se muestra una representación gráfica de las tres etapas mencionadas:



Figura 5-Adsorción, difusión y desorción.

Dado que las membranas están sometidas a gradientes de presión, necesitan tener cierta resistencia mecánica. La solución adoptada para satisfacer esta necesidad es el uso de membranas compuestas, consistentes en una capa densa y fina de polímero soportada por otro material poroso. La parte densa es la que otorga la selectividad a la membrana, puesto que determina por afinidad qué solutos se solubilizan. No debe ser muy gruesa, ya que podría desfavorecer significativamente el flujo de permeado. Por su parte, el soporte proporciona resistencia mecánica y facilita la difusión del soluto a través de la membrana, ya que suele ser muy poroso.

El polydimethylsiloxane (PDMS) es el material más empleado como capa selectiva para la eliminación de alcoholes de soluciones acuosas, debido a su naturaleza hidrofóbica, gran selectividad y buena resistencia química y mecánica. Grandes empresas como SolSep BV (Apeldoorn, Netherlands), Pervatech BV (Enter, Netherlands), Sulzer Chemtech (Neunkirchen, Germany) y Celanese Corp. (NC, United States) han fabricado membranas de PDMS (Peng, Shi y Lan 2011).

La pervaporación no consta exclusivamente del transporte de materia a través de la membrana, sino que la transferencia de calor juega un papel muy relevante. El cambio de estado de líquido a vapor que se da en el permeado requiere una energía correspondiente al calor latente de vaporización. Ésta es proporcionada por la propia corriente de alimentación líquida, que se enfriará notablemente. Este enfriamiento se ve reflejado en la temperatura de salida del retenido, que será considerablemente menor que la de alimentación (Crespo, 2015).

## Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

Este hecho hace que cuando se ponen varios módulos en cascada, donde el retenido del primero es la alimentación del siguiente, tengan que instalarse intercambiadores de calor entre ellos para alcanzar de nuevo las condiciones óptimas de operación.

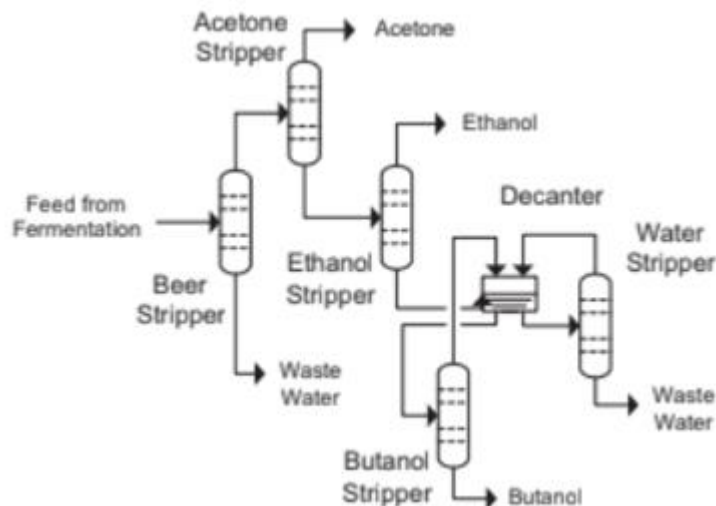
### 1.5-COLUMNAS DE DESTILACIÓN

Con el objetivo de purificar y valorizar los componentes obtenidos en el permeado de la pervaporación, es necesario instalar una serie de columnas de destilación que permitan llevar a cabo su separación. Existen varias formas de configurar la red de columnas para obtener los productos puros, entre las cuales destacan:

- Basadas en el punto de ebullición
- Con un decantador al principio

#### 1.5.1-Basadas en el punto de ebullición

Se basa en separar los componentes mediante sus puntos de ebullición, de menor a mayor, y dejar la separación más difícil para el final. A continuación, se muestra una secuencia de destilación basada en el punto de ebullición:



*Figura 6- Destilación basada en el punto de ebullición.*

En la Figura 6 se aprecia un stripper conectado a la salida de la fermentación, que se corresponde con la hipotética técnica ISPR. Después, se coloca una columna en la que se obtiene la acetona (la de menor punto de ebullición), otra para recuperar el etanol y

## Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

finalmente dos columnas con un decantador en medio que llevan a cabo la destilación azeotrópica del butanol y el agua (la más compleja).

Este tipo de secuencia, pese a seguir unos principios lógicos, presenta dos desventajas importantes: en primer lugar, el etanol que llega a la destilación azeotrópica, a pesar de ser en pequeñas cantidades, se acumula en las corrientes de recirculación y afecta negativamente a la convergencia de la simulación. Además, presenta la demanda energética más elevada de los dos tipos de secuencias, del orden de 22 MJ/kg butanol (Baleta, 2019).

### 1.5.2-Con un decantador al principio

La gran ventaja de este tipo de secuencia es aprovechar la miscibilidad parcial de la mezcla butanol-agua. Para ciertos valores de composición, se forman dos fases líquidas, una rica en butanol y otra rica en agua. De este modo, se puede romper el azeótropo heterogéneo y reducir notoriamente el consumo energético de la secuencia de columnas. No obstante, las concentraciones obtenidas en el fermentador resultan insuficientes para que se produzca dicho fenómeno, por lo que se requiere de una técnica ISPR que concentre el butanol. En la siguiente figura se muestra un esquema de este tipo de secuencia:

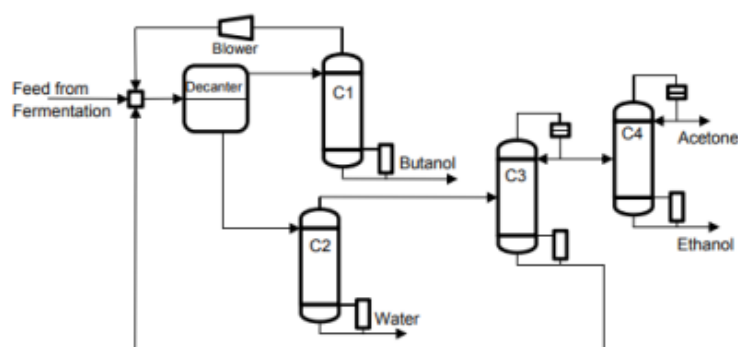


Figura 7- Destilación con un decantador al principio.

En la Figura 7 se observa un decantador inicial que está conectado a la salida de la fermentación, aunque realmente se colocaría a la salida de la técnica ISPR por los motivos comentados anteriormente. La fase orgánica se dirige a una columna donde se recupera el butanol puro como producto de colas. Por otra parte, la fase acuosa se hace

## **Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación**

pasar por una columna donde se elimina la mayor parte de agua. El destilado se dirige seguidamente a otras dos columnas cuyo objetivo es extraer la acetona y el etanol como productos secundarios.

El hecho de colocar un decantador al comienzo permite obtener una corriente mucho más concentrada en butanol y reducir el requerimiento energético del proceso global. Su demanda energética oscila sobre los 8,2MJ/kg butanol, sin tener en cuenta el consumo requerido en la técnica ISPR (Baleta, 2019).

A pesar de las grandes ventajas apreciables, existe un inconveniente fundamental en este tipo de secuencias de columnas. La presencia de etanol y acetona modifican el equilibrio de fases entre el butanol y el agua. Tanto etanol como acetona son miscibles con los otros dos componentes, produciendo un efecto de amalgamamiento que perjudica a la separación de fases entre los dos compuestos inmiscibles. Es por ello, que la entrada al decantador debe tener muy bajo contenido en etanol y acetona, ya que podría desfavorecer o incluso inhabilitar la separación de fases.

A lo largo del trabajo se estudiarán más en profundidad la viabilidad de las opciones descritas, con el fin de simular un sistema híbrido de columnas y módulos de pervaporación empleados como técnica ISPR.

### **1.6-INTEGRACIÓN ENERGÉTICA**

Una vez se realice la simulación del proceso de obtención del butanol, se llevará a cabo una integración energética de las corrientes que necesiten ser enfriadas y calentadas a lo largo del proceso.

Este análisis energético se basará en la “Tecnología Pinch”, que viene dado por las dos primeras Leyes de la Termodinámica. Mediante la primera se calculan los cambios de entalpía en las corrientes que entran a los intercambiadores de calor, mientras que la segunda afirma que el flujo de calor solo puede ir del fluido caliente al frío.

Por tanto, el objetivo de la integración es usar las corrientes que necesitan enfriarse (corrientes calientes) para calentar las corrientes que necesitan calentarse (corrientes frías), a través del diseño de una red de intercambiadores. Además, dicha red se

## Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

optimizará para que el costo total anual se reduzca al mínimo, teniendo en cuenta los costos de energía y el costo de capital.

A la hora de llevar a cabo el análisis, es necesario definir un  $\Delta T_{min}$ , que es la mínima diferencia de temperaturas permitida entre la corriente caliente y la corriente fría. Es decir, se trata de la fuerza motriz mínima necesaria en un intercambiador de calor. El nivel de temperatura en el cual  $\Delta T_{min}$  se observa en el proceso, se denomina “punto pinch”.

Para conseguir el menor requerimiento de energía teóricamente posible, es necesario seguir las siguientes reglas (*Silva, 2012*):

- Dividir el proceso en el punto pinch y diseñar por separado cada parte.
- Inmediatamente después del punto pinch, por debajo:  $Cp_{caliente} \leq Cp_{fría}$
- Inmediatamente después del punto pinch, por encima:  $Cp_{fría} \leq Cp_{caliente}$
- No debe existir transferencia de calor a través del pinch.
- Suministro de calentamiento externo solo arriba del pinch y enfriamiento externo solo debajo del pinch.



## 2-OBJETIVOS

El objetivo global de este trabajo es profundizar en el estudio de la recuperación de butanol de mezclas acuosas ABE mediante un proceso híbrido de pervaporación y columnas de destilación. En relación con este objetivo global se plantean cuatro objetivos parciales:

- Modelado de un módulo de pervaporación, incluyendo membranas selectivas desarrolladas por el grupo de investigación PAS.
- Simulación de un sistema de columnas de destilación adecuado para separar la mezcla procedente de la pervaporación.
- Integración energética del sistema global. Minimización del consumo energético.
- Comparación del consumo obtenido con los hallados en la literatura.

### 3-METODOLOGÍA

La metodología de este trabajo se va a dividir en varias partes. Inicialmente, se modelará un módulo de pervaporación, considerando como flujo de entrada el producto de la fermentación ABE. Posteriormente se diseñará una red de columnas de destilación complementarias a la pervaporación. Una vez finalizada la simulación del proceso de purificación de butanol, se llevará a cabo una integración energética de las corrientes frías y calientes que forman parte del proceso.

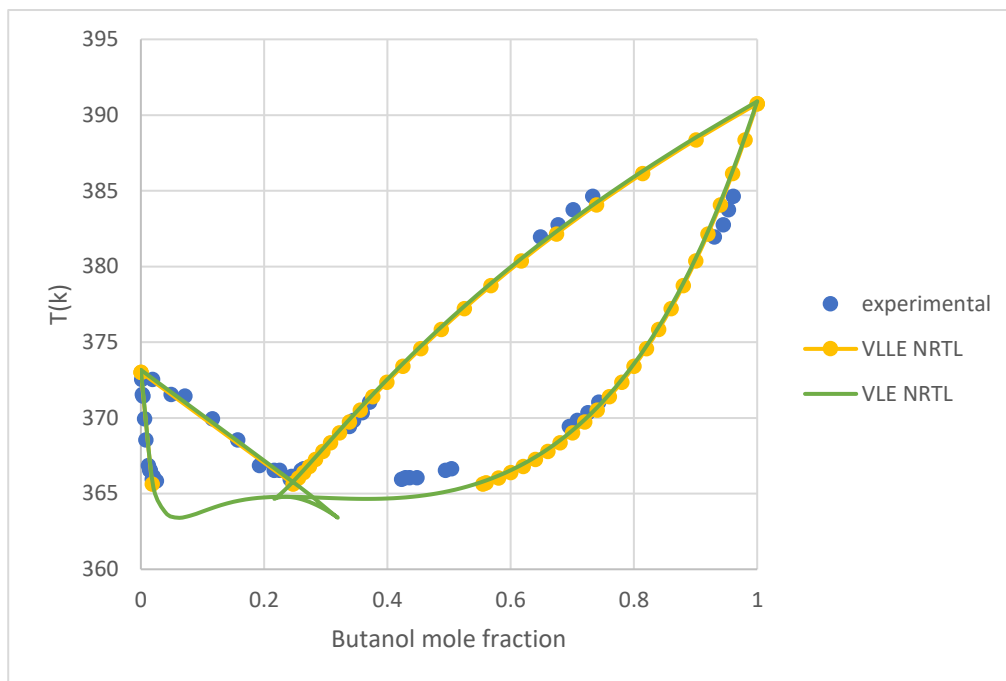
A continuación, se va a describir paso a paso la metodología que se ha llevado a cabo para realizar este estudio.

#### 3.1-ANÁLISIS DEL MÉTODO TERMODINÁMICO

El primer paso para llevar a cabo el modelo de pervaporación y, posteriormente, simular la purificación del butanol, es definir el método termodinámico de propiedades que se va a emplear. Éste es la pieza fundamental para la simulación de los equilibrios vapor-líquido y líquido-líquido.

Como se explicó anteriormente, la mezcla agua-butanol presenta un azeótropo heterogéneo, es decir, coexisten dos fases. Por tanto, describir correctamente el equilibrio vapor-líquido-líquido, así como el líquido-líquido, resulta muy necesario, ya que tiene gran influencia sobre el resultado final de la simulación. El azeótropo etanol-agua no resulta tan relevante, ya que se da para una composición de etanol cercana al 95% y no es necesario purificarlo más.

Se va a utilizar un método basado en coeficientes de actividad, puesto que se trata de una mezcla líquida con componentes polares. Dada la no-idealidad del sistema e investigando en la literatura, se posiciona el NRTL como el método que mejor describe la realidad, el cual considera el fenómeno de composición local y la distribución no aleatoria de las moléculas. Con el objetivo de corroborarlo, se comparan los resultados simulados obtenidos mediante el método NRTL con los experimentales. Éstos se extraen de una base de datos experimentales (Dortmund Data Bank, 2019), mientras que para los simulados se emplea la pestaña de "Analysis" de Aspen Plus.



*Figura 8-Diagrama VLE y VLE para la mezcla butanol-agua utilizando la base de datos "VLE-IG" y datos experimentales, a 1 bar de presión.*

En la Figura 8, se observa como el equilibrio vapor-líquido-líquido (VLE) se ajusta bastante bien a los datos experimentales hallados en la literatura, a diferencia del equilibrio vapor-líquido (VLE). Esto se debe a que el VLE no tiene en cuenta el fenómeno de miscibilidad parcial entre el butanol y el agua. Por su parte, en el VLE se deja ver el tramo donde la región líquida se divide en dos fases.

Se concluye que se utilizará el VLE para llevar a cabo las simulaciones, dado que se ajusta mucho mejor que el VLE. Para implementarlo, será suficiente con identificar como fases permitidas: "Vapor-Liquid-Liquid" y tomar como base de datos "VLE-IG"

No obstante, de esta forma el equilibrio líquido-líquido (LLE) no queda correctamente definido. Según los datos experimentales, el tramo de miscibilidad parcial llega hasta  $x_{\text{but}}=0.42$  aproximadamente, mientras que la simulación lo posiciona en  $x_{\text{but}}=0.55$ . Buscando en la literatura, se encuentran artículos en los que se toma el método UNIQUAC y la base de datos "LLE ASPEN" como lo más correcto para describir este equilibrio, pese a que el NRTL no es mala aproximación (Chen et al. 2018). A continuación, se muestra el diagrama LLE descrito por el NRTL y por UNIQUAC, en comparativa con los datos experimentales (Erichsen et al., 1952):

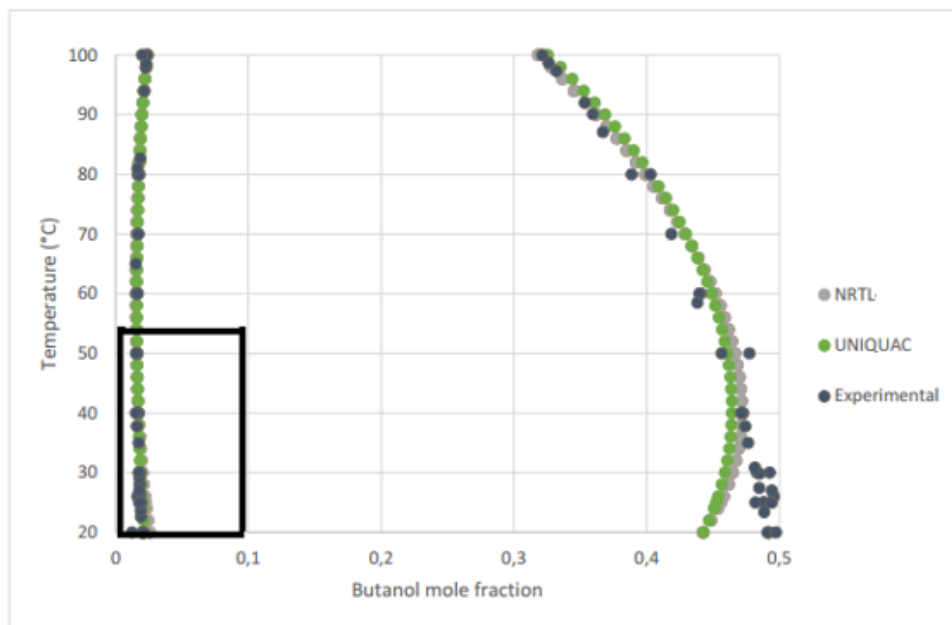


Figura 9-Diagrama LLE para la mezcla butanol-agua, usando la base de datos LLE-ASPEN.

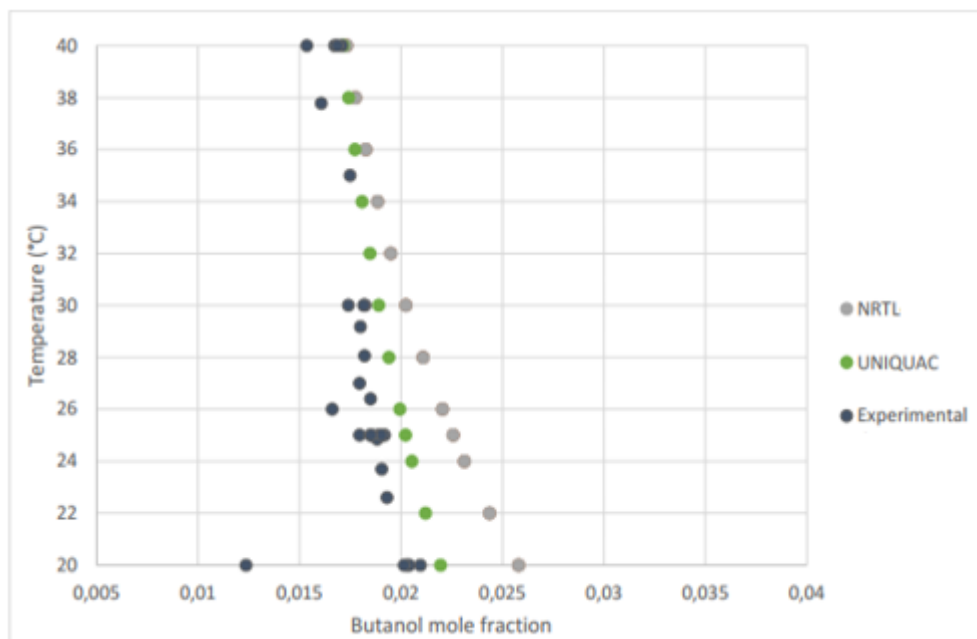


Figura 10-Diagrama LLE para la mezcla butanol-agua en la región cercana a 20°C, usando la base de datos LLE-ASPEN.

En las Figuras 9 y 10 se aprecia como UNIQUAC es la que mejor se adapta a los datos experimentales. Cabe destacar que a temperaturas entre 20 y 30°C, ninguno de los modelos se ajusta a la realidad. También es importante contrastar los datos experimentales empleados en las gráficas; para una temperatura de unos 92°C, los primeros datos experimentales (Figura 8) situaban el tramo de miscibilidad en  $x_{\text{but}}=0.42$ ,

## **Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación**

mientras que en los correspondientes al equilibrio líquido-líquido (Figura 9) se produce sobre  $x_{but}=0.35$ . Esto se debe a las pequeñas variaciones existentes entre los datos experimentales en función de la fuente tomada.

En este estudio se empleará NRTL como método base en toda la simulación, salvo para describir el equilibrio líquido-líquido, que se escogerá UNIQUAC.

### **3.2- DISEÑO DE UNA BATERÍA DE FERMENTADORES PARA UNA PLANTA PILOTO Y MEZCLA ABE.**

El primer eslabón de la cadena de producción de bio-butanol es el diseño de los fermentadores. En este trabajo se escalará el proceso a una planta piloto, para estudiar su viabilidad y, posteriormente, llevarlo a escala industrial. El tamaño aproximado de un fermentador de planta piloto oscila sobre los  $3.5m^3$ , mientras que los correspondientes a escala industrial alcanzan los  $50m^3$  (Nimcevic y Gapes 2000). En el presente estudio se emplearán 10 fermentadores de  $5m^3$  en paralelo, con vistas a obtener mayores flujos.

En lo que respecta al funcionamiento del fermentador, la biomasa se introducirá a tiempo cero en el mismo y comenzará a producirse la mezcla ABE. Con el objetivo de evitar la inhibición de la bacteria fermentadora, se extrae en continuo un caudal de 150 kmol/h, que entra al módulo de pervaporación. La corriente de retenido de dicho módulo será recirculada a la entrada del fermentador, alcanzando así un estado pseudo-estacionario en el que se asume que:

- La relación de partes entre acetona, butanol y etanol en la corriente de salida es de 6:3:1.
- La composición de la mezcla ABE es 2%, 1% y 0,33% en masa, respectivamente.
- La actividad de las bacterias no se inhibe, de forma que se puede mantener el flujo y la composición de la corriente de salida constante.

### **3.3- MODELADO DEL MÓDULO DE MEMBRANAS DE PERVAPORACIÓN**

Las membranas que se van a utilizar tienen una configuración de fibra hueca. Como se explicó en apartados anteriores, constan de un soporte y una capa activa más densa.

## Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

El soporte se trata de fibras huecas comerciales Celgard X-20 de polipropileno, cuyas características se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3- Características del soporte utilizado (González, 2020).

FIBRA	PROVEEDOR	$\delta$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{\text{PORO}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\tau$	$\epsilon_r$ (%)
CELGARD X-20	Celanese	30	0.115	4	40

La capa activa está formada por el polímero PEBAX 2533 (CAS No. 77402-38-1), suministrado por ARKEMA, Francia. Presenta un espesor de 1 micrómetro y, para depositarla sobre el soporte se utiliza el método de dip-coating, empleando butanol como disolvente en el proceso.

Para este estudio, se ha seleccionado un modelo de transporte a través de la membrana basado en la teoría solución-difusión. Se asume el equilibrio entre el líquido entrante al módulo y la superficie superior de la membrana en contacto con el mismo. Del mismo modo, el vapor producido en la cámara de permeado se encuentra en equilibrio con la superficie correspondiente de la membrana. El transporte de materia a través de la membrana sigue la ley de Fick, donde la diferencia de fugacidades es la fuerza impulsora.

Con el fin de definir el flujo de permeado a través de la membrana, se hace uso de la permeancia ( $Q_i$ ) como parámetro de transporte, que se define como el flujo de permeado dividido entre la fuerza impulsora:

$$J_i = Q_i \cdot (f_i^{\text{feed}} - f_i^{\text{perm}}) \approx Q_i \cdot (p_i^o \cdot z_i^{\text{feed}} \cdot \gamma_i - z_i^{\text{perm}} \cdot p^{\text{perm}}) \quad (\text{Ec.1})$$

donde,  $f_i^{\text{feed}}$  y  $f_i^{\text{perm}}$  son las fugacidades del componente  $i$  en la mezcla de alimentación y en el lado de permeado en la membrana, respectivamente;  $p_i^o$  es la presión de saturación de vapor de cada componente, que se obtiene a partir de la ecuación de Antoine;  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad de cada componente, calculado usando el modelo NRTL;  $p^{\text{perm}}$  es la presión en la zona del permeado en la membrana (bar);  $Q_i$  es la permeancia de cada componente ( $\text{kmol/h/m}^2/\text{bar}$ ) y  $J_i$  es el flujo de permeado de cada componente ( $\text{kmol/h/m}^2$ ).

La permeancia se obtiene a partir de los datos de resistencia de la membrana al transporte de materia obtenidos en el laboratorio. Este modelo está diseñado

## Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

principalmente para membranas planas en las que la resistencia a la transferencia de materia reside completamente en la membrana densa, de forma que la fluidodinámica no resulta importante. Como se pretende usar una configuración de fibras huecas, se realizó un estudio en el que se medían las resistencias correspondientes a la membrana y a la fase líquida. Se comprobó que la inherente a la propia membrana era muy superior a la de la fase líquida, por lo que se puede asumir que toda la resistencia reside en la membrana. Por tanto, la opción de aplicar las fibras huecas a este modelo resulta viable.

A la hora de calcular las fugacidades de los componentes en la mezcla, se han hecho una serie de suposiciones. En la fase líquida se ha descrito la no idealidad de la mezcla utilizando coeficientes de actividad. A su vez, en la fase vapor se asume gas ideal, donde la fugacidad de un componente es igual a la presión parcial, que se puede calcular como la fracción de cada componente en la fase vapor multiplicado por la presión en la cámara de permeado. En numerosas ocasiones, a modo de aproximación, el término de fugacidad del permeado se desprecia, ya que la presión en el permeado tiende a 0.

Una vez hallados los flujos de permeado de cada uno de los componentes, puede calcularse el flujo total de permeado  $F_{perm}$  (kmol/h/m<sup>2</sup>) como la suma de todos. También se puede calcular la fracción molar de cada componente en el permeado como indica la ecuación 2:

$$z_i^{perm} = \frac{J_i}{F_{perm}} \quad (Ec.2)$$

El área que se toma para el módulo de membrana es el de uno comercial, que es de 30m<sup>2</sup> (Norkobilov, Gorri y Ortiz 2017). Conocida esta área, se podrá determinar el flujo de permeado en kmol/h.

La concentración de cada componente en el retenido se puede definir como la densidad de la corriente líquida de retenido multiplicada por la fracción molar del componente en dicha corriente:

$$C_{R,i} = \text{densidad retenido} \cdot z_{R,i} \quad (Ec.3)$$

Por su parte, la concentración en la fase vapor (permeado) puede calcularse a través de la ecuación de los gases ideales:

$$C_{P,i} = \frac{P_{perm} \cdot z_{P,i}}{0.08206 \cdot T_P} \quad (Ec.4)$$

## Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

Donde,  $T_p$  es la temperatura del permeado.

Con el objetivo de describir el comportamiento dinámico de la unidad de pervaporación, se adapta un modelo matemático de un módulo de membrana de placas y marcos propuesto por Luyben (Design and Control of Distillation Systems for Separating Azeotropes, John Wiley & Sons, 2010).

Dado que la corriente de retenido representa la gran mayoría de la capacitancia de la unidad de pervaporación, se plantean varias ecuaciones diferenciales ordinarias que describen los cambios dinámicos de la composición y temperatura del retenido. Se asume flujo pistón para la alimentación, mezcla perfecta en el permeado, caída de presión despreciable en el módulo, efectos de polarización despreciables y pérdidas de calor despreciables. Por último, se asume que el holdup ( $M_R$ ) en cada celda es constante, por lo que el balance molar global es algebraico (Norkobilov, Gorri y Ortiz 2017).

Para facilitar los cálculos, se ha aplicado una técnica de discretización en la que se divide el módulo de membrana en 5 celdas. De este modo, los balances de materia global y al componente, así como el de energía (todos en estado estacionario) son los siguientes:

$$\frac{dM_R}{dt} = 0 = F_{R,n-1} - F_{R,n} - F_{P,n} \quad (\text{Ec.5})$$

$$M_R \cdot \frac{dz_{R,n,i}}{dt} = 0 = F_{R,n-1} \cdot z_{R,n-1,i} - F_{R,n} \cdot z_{R,n,i} - F_{P,n} \cdot z_{P,n,i} \quad (\text{Ec.6})$$

$$M_R \cdot \frac{dh_{R,n}}{dt} = 0 = F_{R,n-1} \cdot h_{R,n-1} - F_{R,n} \cdot h_{R,n} - F_{P,n} \cdot H_{P,n} \quad (\text{Ec.7})$$

Donde,  $F_{R,n}$  es el caudal molar de retenido de la celda n (kmol/h);  $F_{P,n}$  es el caudal molar de permeado de la celda n (kmol/h);  $h_{R,n}$  es la entalpía molar del retenido en la celda n (GJ/kmol);  $H_{P,n}$  es la entalpía molar del vapor de permeado abandonando la celda n (GJ/Kmol);  $z_{R,n,i}$  es la fracción molar del componente i en el retenido de la celda n;  $z_{P,n,i}$  es la fracción molar del componente i en el vapor de permeado abandonando la celda n.

A estas ecuaciones diferenciales se incorporan el resto de ecuaciones previamente mencionadas, de forma que las ecuaciones que rigen el comportamiento de la unidad de pervaporación quedan descritas.

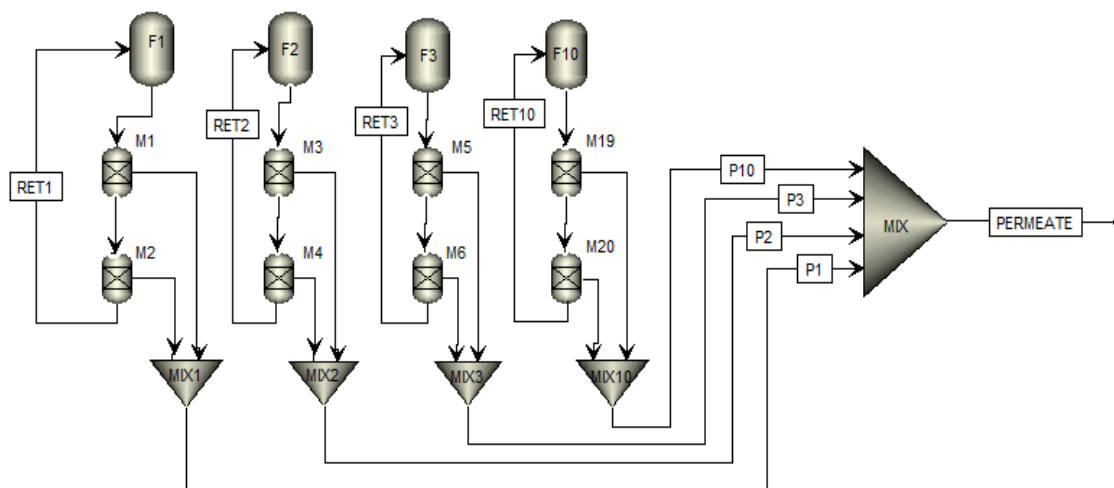


## Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

Las temperaturas del retenido y del permeado se calculan a partir de sus entalpías y sus composiciones, usando relaciones de propiedades físicas.

El software Aspen Custom Modeler (ACM) se ha utilizado para implementar el modelo descrito. ACM permite crear modelos de cualquier equipo y simular su comportamiento, introduciendo las ecuaciones necesarias, sin usar ningún código complejo. Para ello, resuelve simultáneamente todas las ecuaciones, de modo que variables desconocidas como en este caso los flujos, la composición y la temperatura de las corrientes de retenido y permeado, entre otras, quedan determinadas. En el Anexo 1 se adjunta el modelo completo escrito en Aspen Custom Modeler.

A continuación, se muestra un esquema de la disposición de los módulos de pervaporación conectados a la salida de los fermentadores:



*Figura 11-Esquema general de la disposición de los fermentadores y los módulos de pervaporación.*

En la Figura 11, se observa una batería de 10 fermentadores en paralelo. Cada fermentador está conectado a dos módulos de pervaporación en cascada. Esto es, el retenido del primer módulo se introduce como alimentación del siguiente, mientras que el retenido del último módulo se recircula al fermentador. Se trabajará a 1 bar de presión y a 40°C, ya que son unas condiciones a las cuales la membrana ofrece buenos resultados y no son extremadamente elevadas.

El hecho de colocar dos módulos en cascada sirve para conseguir más flujo de permeado. No obstante, a medida que se añaden más unidades, la concentración de butanol decrece. En este caso, no se han conectado más módulos en cascada porque la

## Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

concentración en el permeado final podría disminuir hasta valores a los cuales no tiene lugar la separación de fases con el agua.

Cabe destacar que, debido al enfriamiento que sufre la corriente de retenido, es necesario introducir un intercambiador de calor entre un módulo y otro. De este modo, el retenido vuelve a 40°C y 1 bar antes de entrar al segundo módulo.

### 3.4-DISEÑO DE UNA RED DE COLUMNAS DE DESTILACIÓN

El permeado obtenido en la etapa de pervaporación se dirige a la secuencia de columnas de destilación, cuyo comportamiento y resultados se simularán en Aspen Plus. Éste se trata del programa de diseño de procesos por excelencia en la industria química, que permite simular y optimizar el funcionamiento desde equipos hasta plantas de producción enteras.

Tomando como referencia el análisis del método termodinámico, se seguirán ciertos patrones en la simulación:

- Uso del modelo de columna Radfrac, ya que es el que realiza los cálculos más precisos y rigurosos.
- Fases válidas: Vapor-Líquido-Líquido, por la separación de fases previamente explicada.
- Convergencia: “Standard” como línea general y “Azeotropic” si hay un azeótropo en la columna.
- Las columnas se simularán siguiendo el método NRTL, mientras que en el decantador (donde se da el equilibrio líquido-líquido) se aplicará UNIQUAC, utilizando las bases de datos correspondientes expuestas en el apartado de “Análisis del método termodinámico”.

Inicialmente, se probó la simulación con un decantador al principio, ya que era la más prometedora desde el punto de vista energético. No obstante, la concentración de etanol y acetona eran lo suficientemente altas como para impedir que el decantador separase una fase orgánica y otra acuosa. En el apartado de resultados se mencionarán las composiciones obtenidas y los límites en las mismas para lograr una separación con un decantador al principio.

## **Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación**

Por tanto, se recurre al método convencional en el diseño de la red de columnas, basado en el punto de ebullición. A continuación, se muestra el diagrama general de la simulación de columnas, con las temperaturas de cada corriente. La presión de trabajo en todo el sistema es aproximadamente 1 bar.

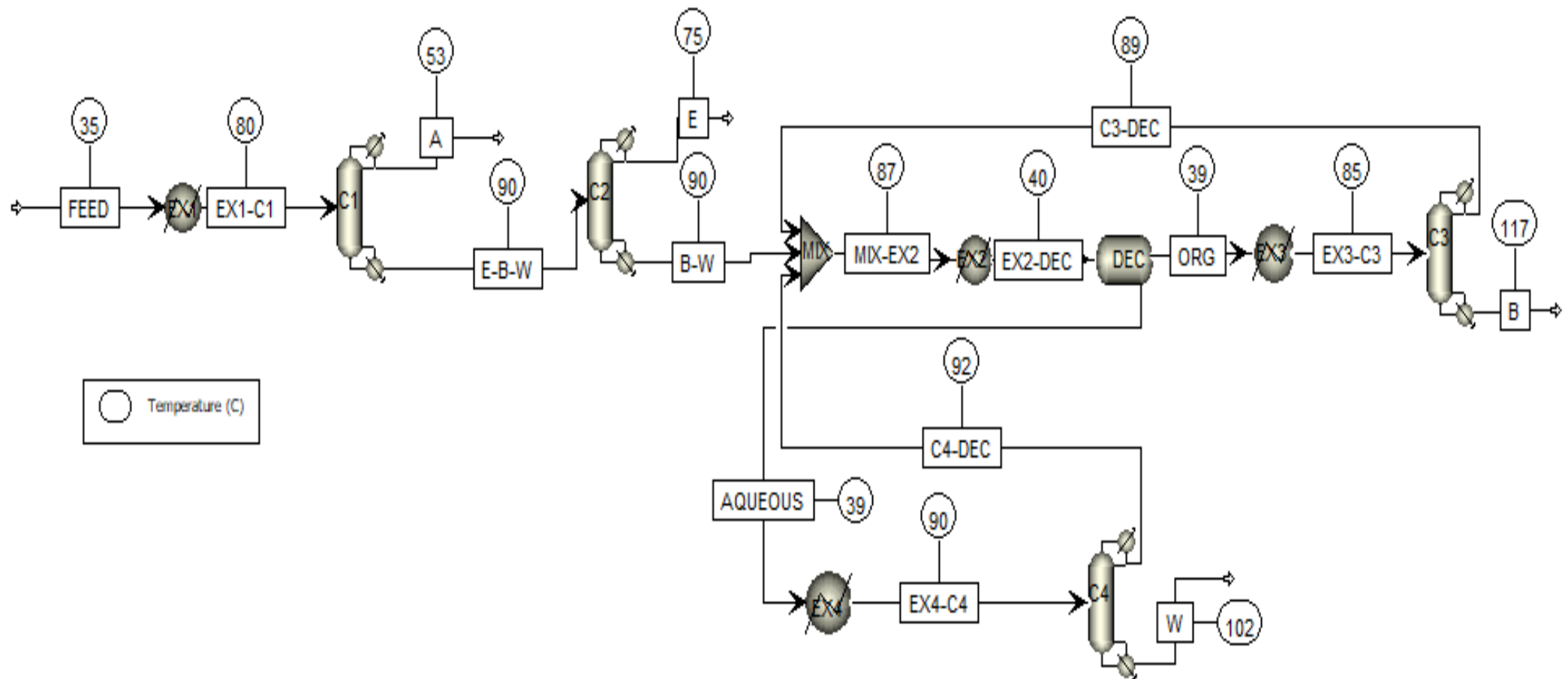


Figura 12-Diagrama de flujo de las columnas de destilación y un decantador intermedio.

## Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

En la Figura 12 se puede observar como la temperatura de la corriente de salida del mezclador (“MIX-EX2”) es de 87°C, ligeramente menor que las temperaturas de entrada al mismo (entre 89 y 92°C). Se aprecia que el mezclado es, por tanto, endotérmico. Esto se debe a que la mezcla butanol-agua es una mezcla con desviación positiva respecto a la ley de Raoult, por lo que las fuerzas de atracción entre los componentes por separado resultan mayores que las existentes entre ambos. De esta manera, al mezclarse se formarán enlaces más débiles que darán lugar a una entalpía de mezclado positiva ( $\Delta H > 0$ ), resultando un proceso endotérmico.

El decantador trabaja a 40°C, ya que las fases obtenidas resultan más concentradas en sus respectivos componentes principales que a mayores temperaturas. De este modo, se facilita la separación y se reduce el consumo energético.

A la hora de configurar las columnas, se hace previamente un diseño preliminar con el tipo de columna “DSTWU”, que estima, entre otras cosas, el número de platos mínimos necesarios para obtener una separación determinada. Estos valores se implementan en la columna “RadFrac” y se manipulan ciertas variables para lograr la pureza requerida en las distintas corrientes de salida; suelen ser el reflujo y el ratio flujo destilado/ flujo alimentación. La caída de presión en la columna se asumirá que es un 10% de la de entrada y se trabajará aproximadamente a 1 bar de presión en toda la simulación.

Para determinar la etapa en la que se introduce la alimentación en cada columna, se trata de cumplir que las composiciones de dicha corriente sean similares a las de la etapa en la que se introducen. Para ello, se graficará un perfil de composiciones a lo largo de la columna (ver Anexo 2) y se elegirá aquel plato que se ajuste más a las condiciones de la alimentación. También se debe cumplir que la presión de la alimentación sea mayor o igual a la de la etapa correspondiente.

En lo que respecta a las condiciones de las corrientes de entrada a las columnas, será siempre en fase líquida, para facilitar la convergencia y el control y rendimiento de la columna. La temperatura, por su parte, es conveniente que tome un valor cercano o situado entre la temperatura del destilado y la de colas, para que no afecte bruscamente al comportamiento de la columna.

En la Tabla A2.1 del Anexo 2 se muestran las especificaciones introducidas en el diseño de las columnas.

### 3.5-INTEGRACIÓN ENERGÉTICA

La integración energética se realizará en Aspen Energy Analyzer (AEA). Éste es un software de gestión de energía para realizar un diseño óptimo de redes de intercambiadores de calor, con el objetivo de minimizar el consumo de energía de un proceso.

El primer paso consiste en identificar las corrientes que se pretenden integrar; serán todas aquellas que se calienten o enfríen en un intercambiador en el diagrama de flujo de la Figura 12.

Una vez identificadas, se procede a diseñar una tabla con las corrientes frías y calientes, introduciendo su temperatura de entrada y salida, así como el valor de “ $M \cdot Cp$ ” (ver Anexo 3). Para calcularlo, se divide el calor suministrado para enfriar o calentar la corriente (disponible en los resultados de los intercambiadores en Aspen Plus) entre el cambio de temperaturas que experimenta.

También es necesario definir las utilities que se emplearán para calentar o enfriar las corrientes cuyas necesidades energéticas no puedan satisfacerse por completo. Como refrigerante se utiliza agua, mientras que el vapor de baja presión cumple la función de calentar. En el Anexo 3 se muestran las corrientes que tienen lugar en la integración energética, incluidas las utilities, definidas en Aspen Energy Analyzer.

El siguiente paso es definir un  $\Delta T_{min}$  que minimice el coste total, teniendo en cuenta tanto los requerimientos energéticos como los capitales. Se toma un valor de 10°C, de forma que se reduce al máximo el índice de coste total (ver Figura A3.1 del Anexo 3).

A continuación, se grafican las Composite Curves, con el objetivo de comprobar la viabilidad de la integración energética entre las corrientes dadas:

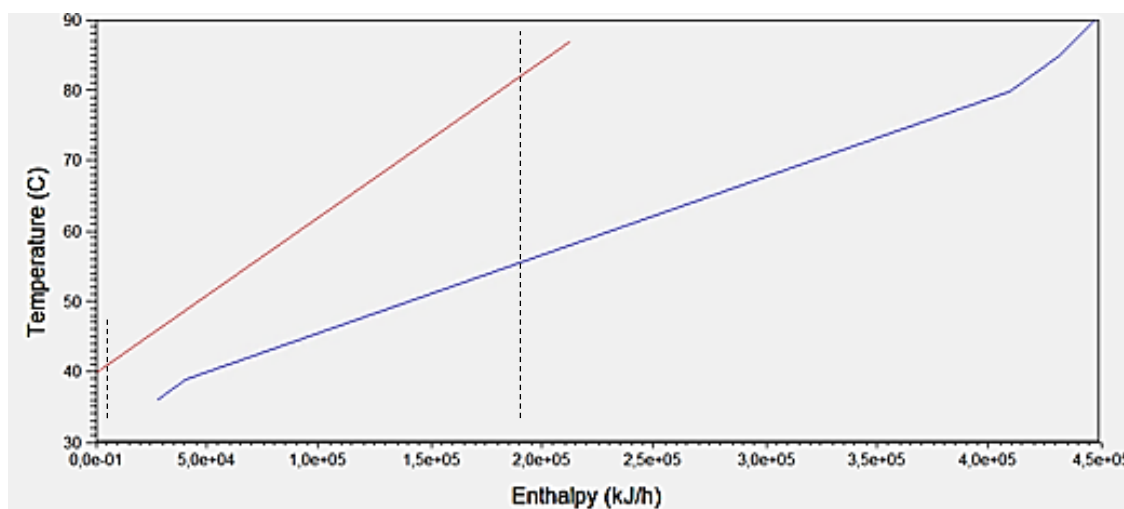


Figura 13-Composite curves

En la Figura 13 se observa como la integración es posible, pudiendo aprovechar prácticamente todo el calor de la corriente caliente (línea roja). El calor que se puede recuperar está delimitado por las líneas discontinuas, mientras que las zonas externas a dicho rango deben satisfacerse mediante utilities.

Una vez corroborada la viabilidad, se lleva a cabo el diseño de la red de intercambiadores. Para ello, se abre la pestaña de “Open HEN Diagram” y se muestra la línea de Pinch haciendo “click derecho” y seleccionando “Show Pinch Lines”. Se obtiene la siguiente pantalla:

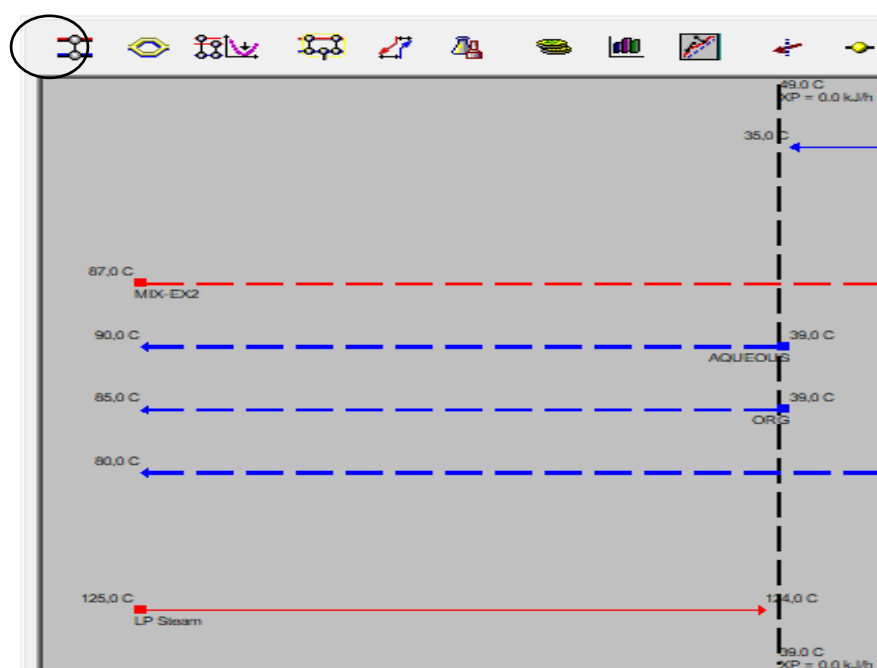


Figura 14-HEN Diagram inicial por encima del Pinch.

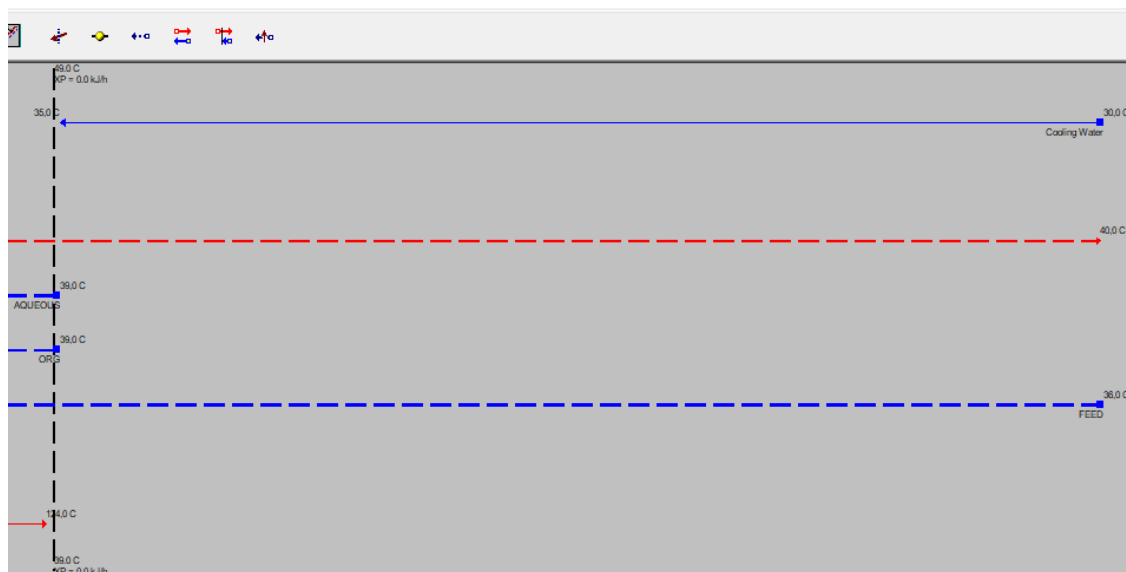


Figura 15-HEN Diagram inicial por debajo del Pinch.

En las Figuras 14 y 15 se aprecia que la temperatura Pinch es de 39°C para las corrientes frías y de 49°C para la caliente. Para añadir un intercambiador de calor, se pulsa sobre el icono “Add Heat Exchanger” redondeado en la Figura 14 y se juntan las corrientes que se desean integrar.

A la hora de configurar el intercambiador se deben cumplir las pautas fijadas en la introducción, evitando la transferencia de calor a través del Pinch. Una vez establecidas las temperaturas de entrada y salida de cada una de las corrientes, AEA calcula el calor transferido y el área necesaria para lograr el intercambio.

De esta forma, se colocan tres intercambiadores de calor, conectando todas las corrientes frías con la caliente para lograr a máxima recuperación energética posible. Por último, se diseñan intercambiadores entre las utilities y las corrientes que todavía requieran refrigeración o calentamiento. En las Figuras 16 y 17 se representa la red de intercambiadores final con todas las corrientes integradas:



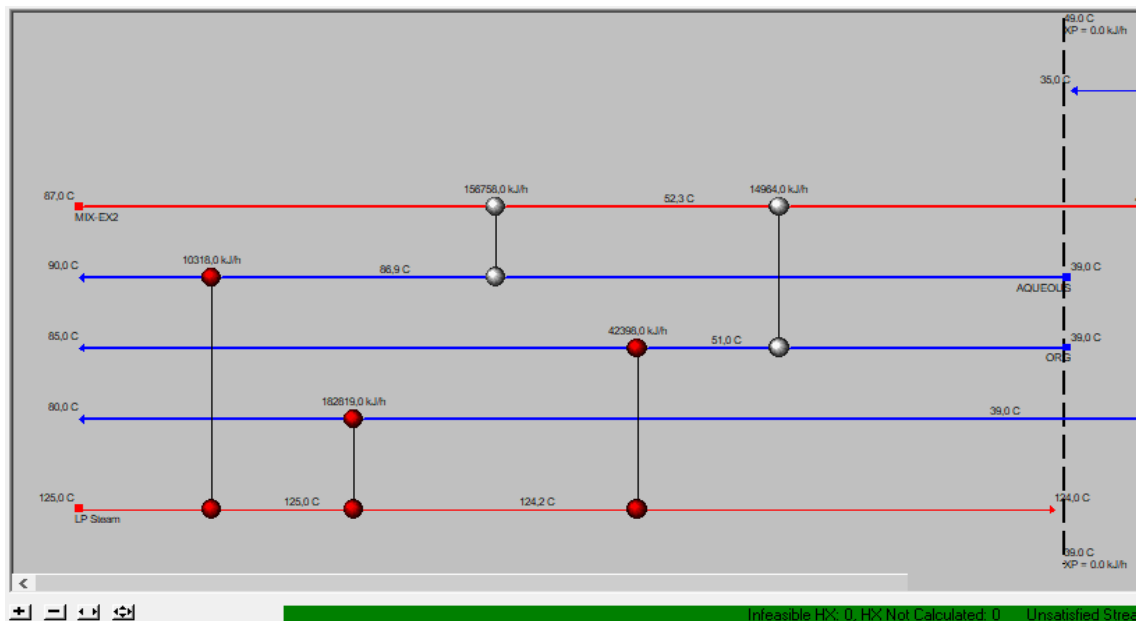


Figura 16-HEN Diagram final por encima del Pinch.

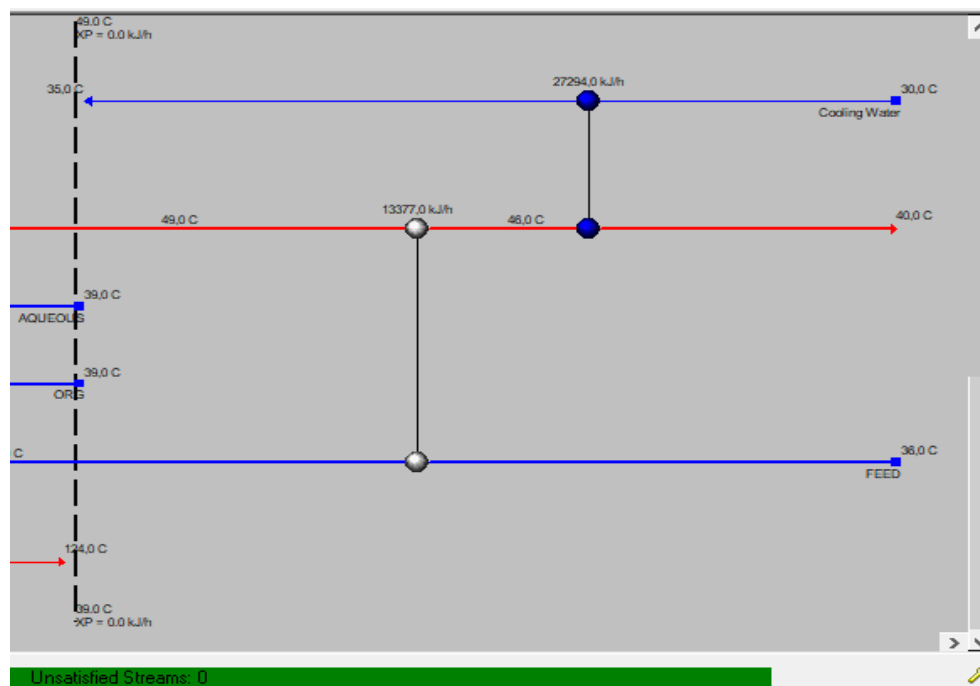


Figura 17-HEN Diagram final por debajo del Pinch.

Analizando estas figuras, se distingue como actualmente las corrientes son líneas continuas, mientras que a comienzo del análisis eran discontinuas. Esto se debe a que se han satisfecho las necesidades energéticas de todas las corrientes. Los intercambiadores grises se refieren a aquellos que tratan exclusivamente corrientes del proceso, mientras que los rojos y azules emplean vapor y agua, respectivamente, para satisfacer una corriente del proceso.

## 4-RESULTADOS

### 4.1-MÓDULOS DE PERVAPORACIÓN

Para conocer los resultados de las corrientes de permeado y retenido que abandonan cada módulo de pervaporación, es necesario definir el flujo, la composición y las condiciones de operación de la mezcla ABE procedente del fermentador; se toman los valores previamente comentados en la metodología.

Una vez definida la entrada y las ecuaciones que constituyen el modelo, se simula el comportamiento de dos módulos de pervaporación conectados en cascada (ver Figura 11). En la Tabla 4 se recogen los datos obtenidos, junto a los introducidos en la alimentación o mezcla ABE:

*Tabla 4-Retenido y permeado de dos módulos en cascada.*

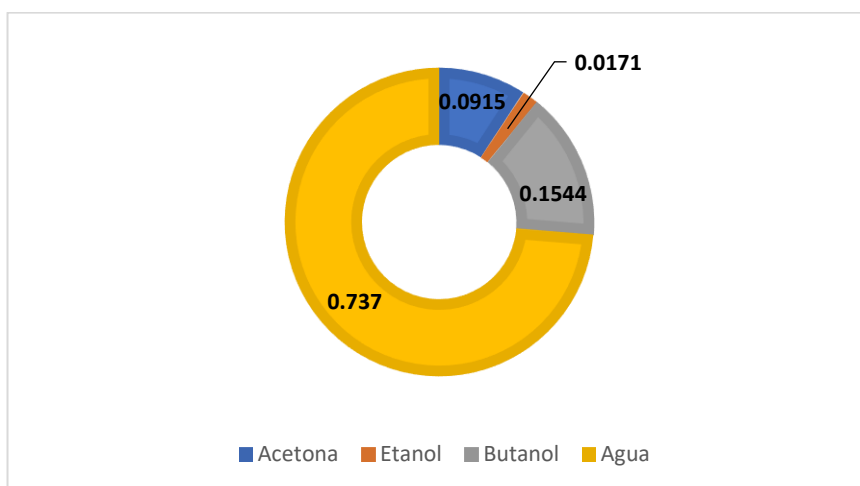
	Alimentación	Retenido 1	Permeado 1	Retenido 2	Permeado 2
<b>Flujo (Kmol/h)</b>	<b>150</b>	147.78	<b>2.22</b>	145.59	<b>2.19</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	40	31.3	34.8	31.3	34.8
<b>Presión (bar)</b>	1	0.95	1.00E-03	0.95	1.00E-03
<b><math>z_{\text{acetona}}</math> (mass)</b>	0.01	0.0084	0.0972	0.0071	0.0856
<b><math>z_{\text{etanol}}</math> (mass)</b>	0.0033	0.003	0.0174	0.0027	0.0168
<b><math>z_{\text{butanol}}</math> (mass)</b>	0.02	0.0174	<b>0.1612</b>	0.0151	<b>0.1473</b>
<b><math>z_{\text{agua}}</math> (mass)</b>	0.9667	0.9711	0.7242	0.9751	0.7503

Como se observa en la Tabla 4, la concentración de butanol aumenta desde un 2% hasta un 17.4% en el primer módulo, multiplicándose unas 9 veces su concentración inicial. Esto se debe a la afinidad que presenta la membrana hacia los distintos componentes de la alimentación, permitiendo reducir la concentración de agua y aumentar principalmente la del butanol. No obstante, al introducir el segundo módulo en cascada, la composición decrece hasta 14,73%, suponiendo un descenso del 8.6%. Esta caída viene dada por la disminución del gradiente de concentraciones de butanol entre el retenido y el permeado, de tal forma que el flujo de dicho componente a través de la membrana se ve desfavorecido. De forma similar, el contenido en acetona y etanol presente en el permeado aumenta de manera notable en el primer módulo, reduciéndose levemente a medida que se conectan módulos en cascada.

## Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

En lo que respecta a las condiciones de operación, cabe destacar dos variables importantes. Por un lado, la temperatura tanto del retenido como del permeado disminuyen, debido a la vaporización del último. La corriente de retenido que abandona el primer módulo a 31,3°C debe ser recalentada de nuevo hasta los 40°C, para servir de entrada al siguiente módulo. Es recomendable que la caída de temperatura que experimenta esta corriente no sea inferior a los 10°C, ya que el gasto energético podría ser excesivo. Por otro lado, la presión del permeado es prácticamente cero, dado que se hace vacío para vaporizarlo; posteriormente se llevará a 1 bar y se condensará, de tal forma que entre líquida a la etapa de purificación. También hay una ligera disminución en la propia del retenido, que debe ser corregida mediante una bomba.

A la vista de los resultados, se aprecia una de las desventajas de la pervaporación: los flujos de permeado. Pese a emplearse membranas de fibras huecas y con muy poco espesor de la capa densa, el flujo de permeado representa únicamente un 1,5% de la alimentación. Con el objetivo de corregirlo, se diseña una batería de 10 fermentadores con sus respectivos módulos en cascada (ver Figura 11). Tras juntar las corrientes de permeado de cada equipo, se obtiene una corriente final de permeado con la siguiente composición:



*Figura 18-Composición en masa de la corriente de permeado.*

El flujo de dicha corriente es de 44,1 kmol/h o 980kg/h, entrando a la etapa de purificación a 35°C y 1 bar, en fase líquida.

En cuanto a las necesidades de calentamiento del retenido, se requieren 1038 MJ/h para corregir las caídas de temperatura mencionadas anteriormente.

## 4.2-PURIFICACIÓN DEL BUTANOL

Tras determinar las características de la corriente de salida de los módulos de pervaporación, es necesario un proceso complementario basado en columnas de destilación para la purificación de sus componentes.

A través de simulaciones en Aspen Plus, se llegó a la conclusión de que, para emplear una secuencia de columnas con un decantador al principio, la composición de etanol y acetona deben ser inferiores a un 1% y un 4,5% en masa, respectivamente. De esta forma, el efecto amalgamante de ambos componentes se vería reducido y no afectaría en gran medida al rendimiento del decantador. Desafortunadamente, el contenido de ambos componentes en la corriente de salida de la pervaporación es de 1,7% y 9,15% (ver Figura 18), de modo que se recurre al método convencional basado en los puntos de ebullición para simular el proceso de purificación (ver Figura 12).

A continuación, se muestran los flujos y las composiciones de las corrientes de salida del proceso, obtenidas tras su simulación en Aspen Plus:

		Alimentación	Acetona	Butanol	Etanol	Agua
Flujo (Kg/h)		980	90.5	151.3	15.9	722.3
Fracción másica	Acetona	0.091	<b>0.99</b>	-	-	-
	Butanol	0.154	-	<b>0.9998</b>	-	-
	Etanol	0.017	0.006	-	<b>0.942</b>	0.002
	Agua	0.737	0.004	0.0002	0.058	<b>0.998</b>

*Figura 19-Flujos y composiciones de las corrientes de salida del proceso.*

Como se observa en la Figura 19, se consigue un flujo de butanol de 151,3 kg/h con un 99,98% de pureza, puesto que se trata de la corriente principal y es primordial que sea muy puro.

En cuanto al resto de componentes, la acetona se extrae con un 99%, mientras que el agua residual es del 99,8%. El caso del etanol es algo distinto, ya que forma un azeótropo con el agua e impide obtener mayor concentración, disminuyendo hasta un 94,2%. A pesar de ello, este etanol presenta diversas aplicaciones como desinfectante o utilizado para fines culinarios (bebida alcohólica), teniendo en cuenta que el resto del contenido de la corriente es agua.

## Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

Otro punto a tener en cuenta a la hora de analizar los resultados es el consumo energético. En la Tabla 5 se muestra el consumo tanto del condensador como del rehervidor en cada una de las cuatro columnas del proceso:

*Tabla 5-Necesidades energéticas de las columnas de destilación.*

	C1	C2	C3	C4
$Q_{\text{condensador}}$ (MJ/h)	-474.8	-537.7	-230.2	-131.8
$Q_{\text{rehervidor}}$ (MJ/h)	497.8	536.3	244.6	187.4

Con el objetivo de interpretar con más claridad estos resultados y poder compararlos con la literatura, se tendrán en cuenta exclusivamente las necesidades de calentamiento (dado su mayor precio y consumo) y se dividirán entre el flujo másico de la corriente de butanol puro. De este modo, se obtiene la demanda energética por cada kilo de butanol producido, puesto que es el producto principal. El requerimiento energético de calentamiento se sitúa en 9,7 MJ/kg butanol.

No obstante, también es necesario incluir el calor que debe aportarse en los intercambiadores de calor (ver Figura 12), así como el calculado previamente en la etapa de pervaporación, de forma que el consumo asciende hasta los 19,36 MJ/kg butanol. El resultado es ligeramente inferior al que se encuentra en la literatura (22 MJ/kg butanol), debido a las membranas de pervaporación, que favorecen la separación y reducen el consumo energético. Además, se pretende minimizar el valor calculado mediante una integración energética, cuyo objetivo es disminuir el consumo energético, integrando las corrientes que necesitan calentarse con aquellas que requieren un enfriamiento.

### 4.3-INTEGRACIÓN ENERGÉTICA

Siguiendo las pautas e indicaciones mencionadas en la metodología, se configura una red de intercambiadores de calor para satisfacer las necesidades energéticas de las corrientes del proceso que intervienen en la secuencia de columnas (ver Figura 12).

En lo que respecta al diseño de los intercambiadores de calor, se requieren 7 unidades, de los cuales tres no llevan asociados una entrada de utilities (no hay que aportar ni extraer calor, por tanto, se recupera). Otros tres se destinan al calentamiento

## Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

y uno al enfriamiento de corrientes de proceso. En la Tabla 6 se recopilan las áreas y calores de cada uno de ellos, diferenciando entre la función que cumplen:

*Tabla 6-Diseño de la red de intercambiadores de calor.*

Tipo	Recuperación			Refrigeración	Calentamiento		
Corrientes	"Aqueous"- "Mix-EX2"	"Org"- "Mix-EX2"	"Feed"- "Mix-EX2"	"Cooling water"- "Mix-EX2"	"Aqueous"- "LP Steam"	"Org"- "LP Steam"	"Feed"- "LP Steam"
Área (m <sup>2</sup> )	148.5	9.7	3.7	3.8	0.4	1.1	4.2
Calor (MJ/h)	156.8	15	13.4	27.29	10.3	42.4	182.8

En la Tabla 6 se observa cómo se recupera gran parte del calor gracias a la integración energética, llegando a los 185,2 MJ/h recuperados. La diferencia de áreas entre los distintos intercambiadores se debe a la variación en el coeficiente de transferencia de calor de cada uno de los fluidos implicados.

En la Tabla 7 se puede ver el calor necesario que debe aportarse y retirarse externamente, a través de las utilities, para satisfacer energéticamente las corrientes del proceso integrado. También viene reflejado un índice de coste para el vapor y el agua refrigerante.

*Tabla 7-Utilities necesarias.*

	Carga energética (MJ/h)	Índice de coste (\$/seg)	Temperatura de salida (°C)
Vapor de baja presión	235.5	1.9E-06	124
Agua refrigerante	27.3	2.1E-07	35

Como se aprecia en la Tabla 7, el vapor presenta un índice de coste más elevado que el agua de refrigeración, indicador de su mayor relevancia en el ámbito económico. Se necesita aportar un total de 235,5MJ/h con fines de calentamiento (coincidiendo con los resultados de la Tabla 6). Si se implementa este dato al cálculo del calor requerido en el proceso global, se obtiene un total de 18,1MJ/kg butanol, reduciéndose un 6% con respecto al hipotético caso de no incluir la integración energética.

## 5-CONCLUSIONES

En este trabajo se ha llevado a cabo una simulación del proceso de obtención de biobutanol, desde su origen en la Fermentación ABE hasta su purificación mediante técnicas híbridas, combinando pervaporación y columnas de destilación.

Inicialmente, se desarrolló el modelo de un módulo de membranas de pervaporación, que fue posteriormente implementado en Aspen Custom Modeler con el objetivo de predecir su comportamiento. Se supuso un flujo de entrada de 150 Kmol/h con una composición de butanol del 2% en masa y una relación de partes de 3:6:1 para cada uno de los componentes de la mezcla ABE. Dado el bajo flujo de permeado obtenido, se diseñó una red de 10 fermentadores conectados, cada uno de ellos, a 2 módulos en cascada. Se obtuvo un caudal de permeado de 980kg/h, con una concentración de butanol en masa del 15,44%.

Posteriormente se estudió la etapa de separación/purificación de los disolventes orgánicos presentes en la corriente de permeado. Puesto que la concentración de etanol y acetona en dicha corriente eran demasiado altas, se simuló en Aspen Plus una secuencia de columnas de destilación basadas en el punto de ebullición. Los resultados determinaron un flujo de butanol de 151,3 kg/h a una pureza del 99,98%. También se obtuvo acetona y etanol al 99% y 94,2%, respectivamente, como subproductos. Se determinó un gasto energético con fines de calentamiento en el proceso global de 19.36 MJ/kg butanol, ligeramente inferior a los 22 MJ/kg butanol hallados en la literatura.

Con el fin de minimizar el consumo energético del proceso, se realizó una integración energética de las corrientes implicadas, a través del software Aspen Energy Analyzer. Para cubrir las necesidades energéticas no solventadas con la integración energética, se empleó agua como refrigerante y vapor de baja presión como fuente de calor, consiguiendo reducir las necesidades energéticas de calentamiento a 18,1 MJ/kg butanol.

De cara a futuros trabajos, son dos los temas que deben tratarse en profundidad. En primer lugar, la fabricación de nuevas membranas que permitan optimizar la relación entre el flujo de permeado y el contenido de butanol en el mismo. De este modo, no solo se reduciría el número de módulos necesarios, sino que podría plantearse la opción

## **Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación**

de conectar un decantador previo a las columnas de destilación, reduciendo mucho más el consumo energético. Por otro lado, una vez confirmada la viabilidad técnica y optimizado el consumo energético del proceso de obtención de biobutanol a pequeña escala, se abren las puertas a un posible análisis económico detallado y posterior escalado a nivel industrial.



## ANEXO 1: MODELADO EN ACM DEL MÓDULO DE MEMBRANAS DE PERVAPORACIÓN

```

1 Model Pervap
2 // Model adapted from Luyben (IEChR 2009)
3 // Pervaporation module with partial pressure driving force
4 // Nonisothermal
5 MW(ComponentList) as molweight;
6 MW_Ret as molweight;
7 NCells as IntegerParameter (Description:"Number of cross flow cells",5);
8 A as Area (Description:"Total membrane area", 30, spec:fixed); // (m2)
9 ACell as Area (Description:"Area per cross flow cell (m2)"); // (m2)
10 CRet(ComponentList,[1:NCells]) as Notype (Description: "retentate
composition of each component
(kmol/m3)");
11 CPerm(ComponentList,[1:NCells]) as Notype (Description: "permeate
composition of each component
(kmol/m3)");
12 cvvalve as Notype (Description: "flow resistance");
13 Flux(ComponentList,[1:NCells]) as Flow_Mol (Description:"Molar flux from
cell"); // (kmol/h)
14 FRet([0:NCells]) as Flow_Mol (Description:"Retentate mole flow from cell");
// (kmol/h)
15 FPerm([1:NCells]) as Flow_Mol (Description:"Permeate mole flow from cell");
// (kmol/h)
16 MRet as Notype (Description: "molar holdup in each retentate cell");
//(kmol)
17 Pin as Pressure (Description:"Pressure feed"); // (bar)
18 Pout as Pressure (Description:"Pressure retentate discharge"); // (bar)
19 PPerm as Pressure (Description:"Permeate pressure"); // (bar)
20 RetHoldup(ComponentList,[1:NCells]) as Notype(Description:"Component molar
holdup of retentate cell"
); // (kmol)
21 RetTotalHoldup([1:NCells]) as Notype (Description:"Total molar holdup in
cell"); // (kmol)
22 TRet([0:NCells]) as Temperature (Description:"Temperature of retentate in
cell"); // (C)
23 TPerm ([1:NCells]) as Temperature (Description:"Temperature of permeate
from each cell"); // (C)
24 RetVol as Volume (Description:"Total Retentate Volume in Membrane Module");
// (m3)
25 RhoFeed as Dens_mol; // feed mixture molar density (kmol/m3)
26 RhoRet as Dens_Mol; // Retentate molar density (kmol/m3)
27 RhoPerm as Dens_Mol; // Permeate molar density (kmol/m3)

```

## Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

```

28 RhoRet_mass as Dens_mass_liq; // Retentate mass density (kg/m3)
29 Pvap(ComponentList, [1:NCells]) as pressure; // saturation vapor pressure
(bar)
30 act_coeff(ComponentList, [1:NCells]) as Act_coeff_liq (description:"liquid
activity coefficient");
31 activity(ComponentList, [1:NCells]) as notype (description:"activity in
liquid phase");
32 VCell as Volume (Description:"Volume in each cell, both retentate and
permeate"); // (m3)
33 ZPerm(ComponentList,[1:NCells]) as Molefraction (Description:"Permeate mole
fraction from each cell");
34 ZRet(ComponentList,[0:NCells]) as Molefraction (Description:"Retentate mole
fraction in cell");
35 ZRetwt(ComponentList,[0:NCells]) as Notype (Description:"Retentate wt.
fraction in cell");
36 ZPermw (ComponentList,[0:NCells]) as Notype (Description:"Permeate wt.
fraction in cell");
37 EAct(ComponentList) as notype (Description:"Activation energy");
38 Permeance(ComponentList,[0:NCells]) as Notype;

39
40 //Additional variables for Aspen properties
41 vaporenthalpy_P_ASPEN([1:NCells]) as Enth_Mol_Vap
42 (Description: "Aspen liquid enthalpy of Permeate from each cell"); //
(GJ/kmol)
43 liquidenthalpy_R_ASPEN([0:NCells]) as Enth_Mol_Liq
44 (Description: "Aspen liquid enthalpy of Retentate in each cell"); //
(GJ/kmol)
45 MPerm as Notype (Description: "molar holdup in each permeate cell");
//(kmol)
46 // ports
47 Inlet as Input MaterialPort;
48 Retentate as Output MaterialPort;
49 Permeate as Output MaterialPort;
50 // equations
51 // Retentate inlet conditions
52 TRet(0)=Inlet.T;
53 Pin=Inlet.P;
54 For comp in ComponentList Do
55 ZRet(comp,0) = Inlet.z(comp); EndFor
56 // Pressure driven flow of retentate through cell
57 Pout=Retentate.P;
58 // FRet(0)=cvvalve*(Pin-Pout);
59 Pout=0.95*Pin;
60 PPerm=Permeate.P;
61 Inlet.F=FRet(0);
62
63
//*****
64 // Calculate temperature and feed composition dependent permeances
65 EAct("N-BUT-01")=0;
66 EAct("ETHAN-01")=0;
67 EAct("ACETO-01")=0;
68 EAct("WATER")=0;
69 For k in [1:NCells] Do
70 Tret(k):initial;
71 Permeance("N-BUT-01",k)=1.1156; // (mol m-2 s-1 bar-1) tomadas de ART51 con
conversion de unidades

```

## Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

```

72 Permeance("ETHAN-01",k)=0.24031;
73 Permeance("ACETO-01",k)=0.10021;
74 Permeance("WATER",k)=0.34578;
75 EndFor
76 // Calculate wt. fractions of retentate
77 For k in [1:NCells] Do
78 ZRetwt("N-BUT-01",k)=ZRet("N-BUT-01",k)*74.1216/( ZRet("N-BUT-
01",k)*74.1216+ZRet("ETHAN-01",k)*
46.0684 + ZRet("ACETO-01",k)*58.0791+ ZRet("WATER",k)*18.0153);
79 ZRetwt("ETHAN-01",k)=ZRet("ETHAN-01",k)*46.0684 / ( ZRet("N-BUT-
01",k)*74.1216+ZRet("ETHAN-01",k)*
46.0684 + ZRet("ACETO-01",k)*58.0791+ ZRet("WATER",k)*18.0153);
80 ZRetwt("ACETO-01",k)=ZRet("ACETO-01",k)*58.0791/( ZRet("N-BUT-
01",k)*74.1216+ZRet("ETHAN-01",k)*
46.0684 + ZRet("ACETO-01",k)*58.0791+ ZRet("WATER",k)*18.0153);
Model - Pervap File - PV-ABEdani.acmf Date - 28/06/2020 18:28:46 Page 2
81 ZRetwt("WATER",k)=ZRet("WATER",k)*18.0153/( ZRet("N-BUT-
01",k)*74.1216+ZRet("ETHAN-01",k)*46.0684 +
ZRet("ACETO-01",k)*58.0791+ ZRet("WATER",k)*18.0153);
82 ZPermw("N-BUT-01",k)=ZPerm("N-BUT-01",k)*74.1216/( ZPerm("N-BUT-
01",k)*74.1216+ZPerm("ETHAN-01",k)*
46.0684 + ZPerm("ACETO-01",k)*58.0791+ ZPerm("WATER",k)*18.0153);
83 ZPermw("ETHAN-01",k)=ZPerm("ETHAN-01",k)*46.0684 / ( ZPerm("N-BUT-
01",k)*74.1216+ZPerm("ETHAN-01",k)*
46.0684 + ZPerm("ACETO-01",k)*58.0791+ ZPerm("WATER",k)*18.0153);
84 ZPermw("ACETO-01",k)=ZPerm("ACETO-01",k)*58.0791/( ZPerm("N-BUT-
01",k)*74.1216+ZPerm("ETHAN-01",k)*
46.0684 + ZPerm("ACETO-01",k)*58.0791+ ZPerm("WATER",k)*18.0153);
85 ZPermw("WATER",k)=ZPerm("WATER",k)*18.0153/( ZPerm("N-BUT-
01",k)*74.1216+ZPerm("ETHAN-01",k)*46.0684
+ ZPerm("ACETO-01",k)*58.0791+ ZPerm("WATER",k)*18.0153);
86 EndFor;
87 // Calculate retentate concentrations (liquid density in kg/m3)
88 For k in [1:NCells] Do
89 CRet("N-BUT-01",k)=RhoRet*ZRet("N-BUT-01",k);
90 CRet("ETHAN-01",k)=RhoRet*ZRet("ETHAN-01",k);
91 CRet("ACETO-01",k)=RhoRet*ZRet("ACETO-01",k);
92 CRet("WATER",k)=RhoRet*ZRet("WATER",k);EndFor;
93 // Calculate permeate concentrations in vapor phase at TPerm and PPerm and
ZPerm
94 For k in [1:NCells] Do
95 CPerm("N-BUT-01",k)=PPerm*ZPerm("N-BUT-01",k)/(TPerm(k)+273)/0.08206;
96 CPerm("ETHAN-01",k)=PPerm*ZPerm("ETHAN-01",k)/(TPerm(k)+273)/0.08206;
97 CPerm("ACETO-01",k)=PPerm*ZPerm("ACETO-01",k)/(TPerm(k)+273)/0.08206;
98 CPerm("WATER",k)=PPerm*ZPerm("WATER",k)/(TPerm(k)+273)/0.08206;
99 EndFor;
100
101 // Molar Fluxes of permeants; vapor permeate flow from each cell (FPerm)
102 ACell = A/NCells;
103 For k in [1:NCells] Do
104 Flux("N-BUT-01",k) = ACell*3600/1000*Permeance("N-BUT-01",k)*(ZRet("N-BUT-
01",k)*Act_coeff("N-BUT-01",
k)*Pvap("N-BUT-01",k)-ZPerm("N-BUT-01",k)*Pperm);
105 Flux("ETHAN-01",k) = ACell*3600/1000*Permeance("ETHAN-01",k)*(ZRet("ETHAN-
01",k)*Act_coeff("ETHAN-01",
k)*Pvap("ETHAN-01",k)-ZPerm("ETHAN-01",k)*Pperm);
106 Flux("ACETO-01",k) = ACell*3600/1000*Permeance("ACETO-01",k)*(ZRet("ACETO-
01",k)*Act_coeff("ACETO-01",
k)*Pvap("ACETO-01",k)-ZPerm("ACETO-01",k)*Pperm);
107
Flux("WATER",k)=ACell*3600/1000*Permeance("WATER",k)*(ZRet("WATER",k)*Act_coef
f("WATER",k)*Pvap("WATER",k)-ZPerm("WATER",k)*Pperm);
108
109 FPerm(k)=sigma(foreach (comp in componentlist) Flux(comp,k)); EndFor
110 // Liquid retentate flowrates
111 For k in [1:NCells] Do
112 FRet(k)=FRet(k-1) - FPerm(k);EndFor
113 // *****

```

## Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

```

114 // Dynamic component balance equation for retentate compositions in each
cell
115 Vcell=RetVol/NCells;
116 MRet=Vcell*RhoRet;
117 For k in [1:NCells] Do
118 For comp in ComponentList Do
119
120 $ZRet(comp,k)=(FRet(k-1)*ZRet(comp,k-1)-Flux(comp,k)-
FRet(k)*ZRet(comp,k))/(MRet); EndFor
121 EndFor
122 // Calculate Liquid retentate enthalpy and Vapor permeate Enthalpies in
each cell and liquid feed
123 For k in [1:NCells] Do
124 Call(liquidenthalpy_R_ASPEN(k)) =
pEnth_mol_liq(TRet(k),Retentate.P,ZRet(ComponentList,k))
ComponentList;
125 Call(vaporenthalpy_P_ASPEN(k)) =
pEnth_mol_vap(TPerm(k),Permeate.P,ZPerm(ComponentList,k))
ComponentList;
126 EndFor
127 Call(liquidenthalpy_R_ASPEN(0)) =
pEnth_mol_liq(TRet(0),Retentate.P,ZRet(ComponentList,0))
ComponentList;
128
129 //*****
130 /// Dynamic Energy balance for Retentate in each cell
131 For k in [1:NCells] Do
132 $liquidenthalpy_R_ASPEN(k)=(FRet(k-1)*liquidenthalpy_R_ASPEN(k-1) -
FRet(k)*liquidenthalpy_R_ASPEN(k)
-
133 FPerm(k)*vaporenthalpy_P_ASPEN(k))/(MRet); EndFor
134 // *****
135 // Retentate total flow and composition from last cell in module
136 Retentate.F = FRet(NCells);
137 Retentate.T = TRet(NCells);
138 For comp in ComponentList Do
139 Retentate.z(comp) = ZRet(comp,NCells); EndFor
140 // Permeate total flow and composition
141 Permeate.F = Sigma(Foreach (cell in [1:NCells]) FPerm(cell));
142 For comp in ComponentList Do
143 Permeate.z(comp) = Sigma(Foreach (cell in [1:NCells])
FPerm(cell)*ZPerm(comp,cell)) /Permeate.F;
EndFor
144 For k in [1:NCells] Do
145 For comp in ComponentList Do
146 zPerm(comp,k)=Flux(comp,k)/Fperm(k);EndFor
147 EndFor
148 //*****
149 // Thermal equilibrium constraint in each cell
150 For k in [1:NCells] Do
151 TPerm(k)=TRet(k); EndFor
152 // Defining new variables
Model - Pervap File - PV-ABEdani.acmf Date - 28/06/2020 18:28:46 Page 3
153 CpPerm([1:NCells]) as cp_mol_vap;
154 Permeate_Cp as cp_mol_vap;
155 // Calculating temperature of total permeate from heat capacities of
permeate from each cell
156 For k in [1:NCells] Do
157 Call(CpPerm(k)) = pCp_Mol_Vap(TPerm(k),Permeate.P,ZPerm(ComponentList,k))
ComponentList; EndFor
158 Call(Permeate_Cp) = pCp_Mol_Vap(Permeate.T,Permeate.P,Permeate.z);
159 Permeate.T * Permeate_Cp * Sigma(FPerm([1:NCells])) = Sigma (Foreach (cell
in [1:NCells]) FPerm(cell)*
CpPerm(cell)*TPerm(cell));
160 Call(Permeate.h)=pEnth_Mol_Vap(Permeate.T, Permeate.P, Permeate.z);
161 // Call (<output argument list>=<procedure name>(<input argument list>);
162 Call(Retentate.h)=pEnth_Mol_Liq(Retentate.T, Retentate.P, Retentate.z);
163 Call(MW)=pMolWeights() ComponentList;

```

## Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

```

164 Call (MW_Ret)=pMolWeight(Retentate.Z) ComponentList; // Average mol weight
in retentate stream
165 Call(RhoRet_mass)=pDens_Mass_Liq(Retentate.T, Retentate.P, Retentate.z);
166 Call(RhoRet)=pDens_Mol_Liq(Retentate.T, Retentate.P, Retentate.z);
167 Call(RhoPerm)=pDens_Mol_Vap(Permeate.T, Permeate.P, Permeate.z);
168 Retentate.v=1/RhoRet;
169 Permeate.v=1/RhoPerm;
170 For k in [1:NCells] do
171 Call(Pvap(ComponentList,k))=pVap_Pressures(TRet(k)) ComponentList;
172
173 Call(act_coeff(ComponentList,k))=pAct_Coeff_liq(Retentate.T,Retentate.P,ZRet(c
omponentlist,k))
ComponentList;
173 EndFor
174
175 End

```

## ANEXO 2: PERFILES DE COMPOSICIÓN Y ESPECIFICACIONES DE LAS COLUMNAS DE DESTILACIÓN

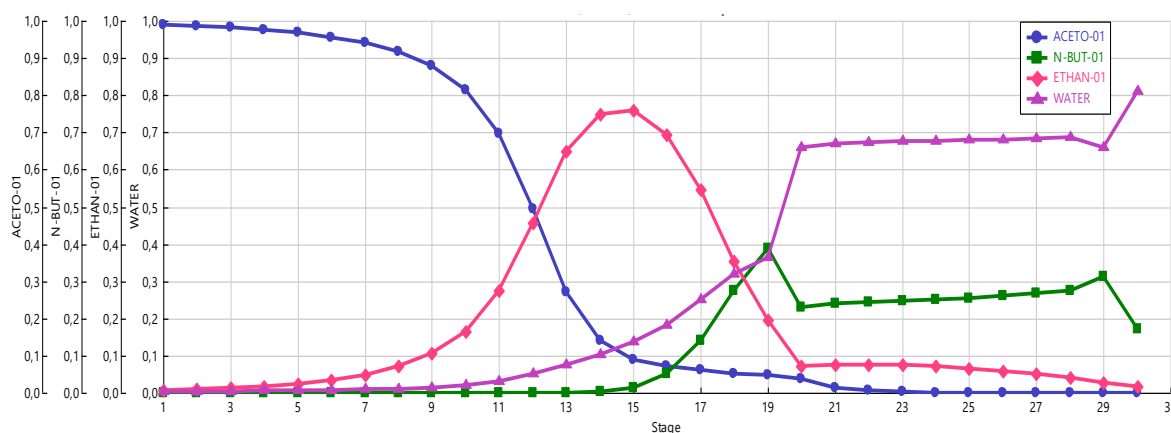


Figura A2. 1-Perfiles de composición en masa de la fase líquida en la columna C1.

La corriente de entrada presenta la siguiente composición: Acetona: 9,1%; Butanol: 15,44%; Etanol:1,7% y Agua: 73,7%.

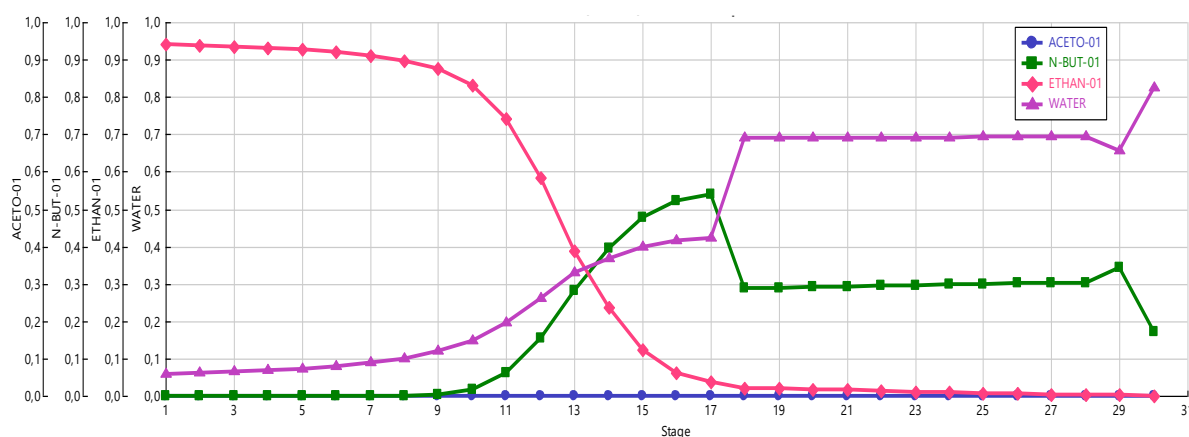


Figura A2. 2- Perfiles de composición en masa de la fase líquida en la columna C2.

La corriente de entrada presenta la siguiente composición: Acetona: 1,6E-06%; Butanol: 17%; Etanol:1,8% y Agua: 81,2%.

## Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

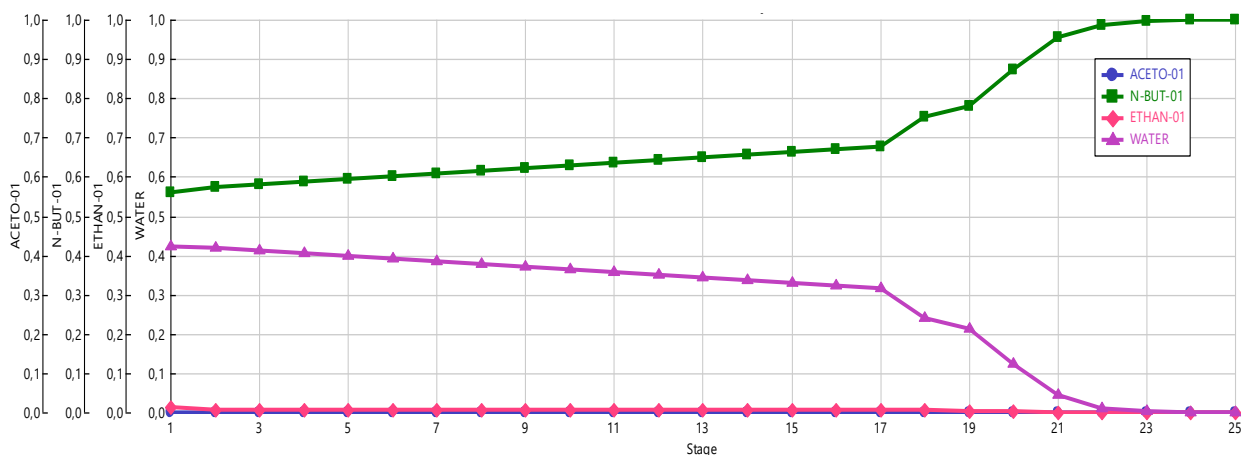


Figura A2. 3-Perfiles de composición en masa de la fase líquida en la columna C3.

La corriente de entrada presenta la siguiente composición: Acetona: 2E-11%;  
Butanol: 76,7%; Etanol:0,8% y Agua: 22,6%.

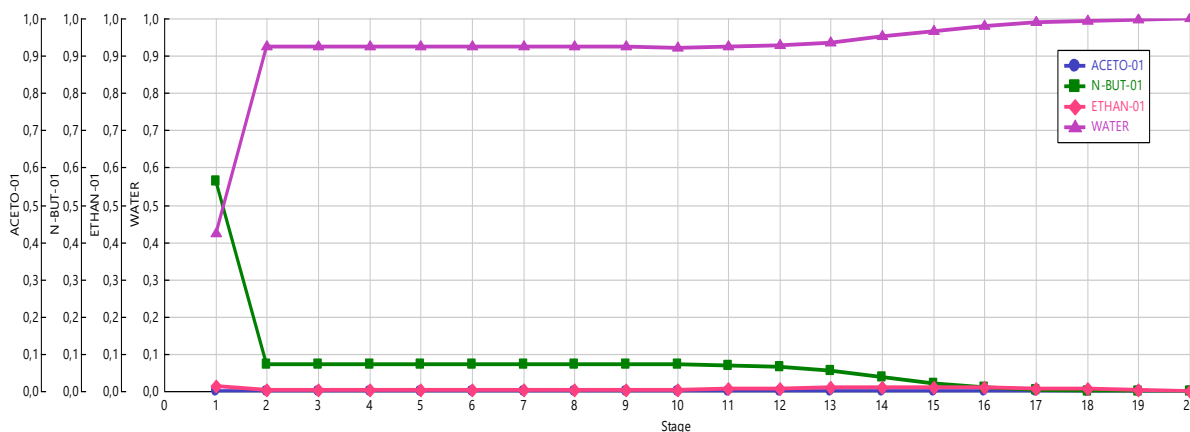


Figura A2. 4-Perfiles de composición en masa de la fase líquida en la columna C4.

La corriente de entrada presenta la siguiente composición: Acetona: 1,3E-11%;  
Butanol: 6,9%; Etanol:0,3% y Agua: 92,8%.

Tabla A2. 1-Especificaciones de las columnas de destilación.

	C1	C2	C3	C4
Etapas	30	30	25	20
Etapas de alimentación	20	18	18	2
Reflux ratio (molar base)	9	35	1,00E-05	1,00E-05
D:F (molar base)	0,0357	0,0089	0,7259	0,0728
Distillate rate (kmol/h)	1,57	0,38	5,41	3,15
Bottoms rate (Kmol/h)	42,47	42,09	2,04	40,04
Feed (Kmol/h)	44,04	42,47	7,45	43,20

## ANEXO 3: DEFINICIÓN DE VARIABLES EN ASPEN ENERGY

### ANALIZER

Tabla A3. 1-Corrientes que tienen lugar en la integración energética.

Name	Inlet T [C]	Outlet T [C]	MCp [kJ/C-h]	Enthalpy [kJ/h]	Segm.	HTC [kJ/h-m <sup>2</sup> -C]	Flowrate [kg/h]	Effective Cp [kJ/kg-C]	DT Cont. [C]
FEED	35,0	80,0	4459	2,007e+005		720,0	---	---	Global
MIX-EX2	87,0	40,0	4519	2,124e+005		720,0	---	---	Global
ORG	39,0	85,0	1247	5,736e+004		720,0	---	---	Global
AQUEOUS	39,0	90,0	3276	1,671e+005		720,0	---	---	Global
xxxNewxx									

Tabla A3. 2-Utilities.

Name	Inlet T [C]	Outlet T [C]	Cost Index [Cost/kJ]	Segm.	HTC [kJ/h-m <sup>2</sup> -C]	Target Load [kJ/h]	Effective Cp [kJ/kg-C]	Target Flowrate [kg/h]	DT Cont. [C]
LP Steam	125,0	124,0	1,900e-006		2,160e+004	2,355e+005	2196	107,2	Global
Cooling Water	30,0	35,0	2,125e-007		1,350e+004	2,283e+004	4,183	1092	Global
<empty>									

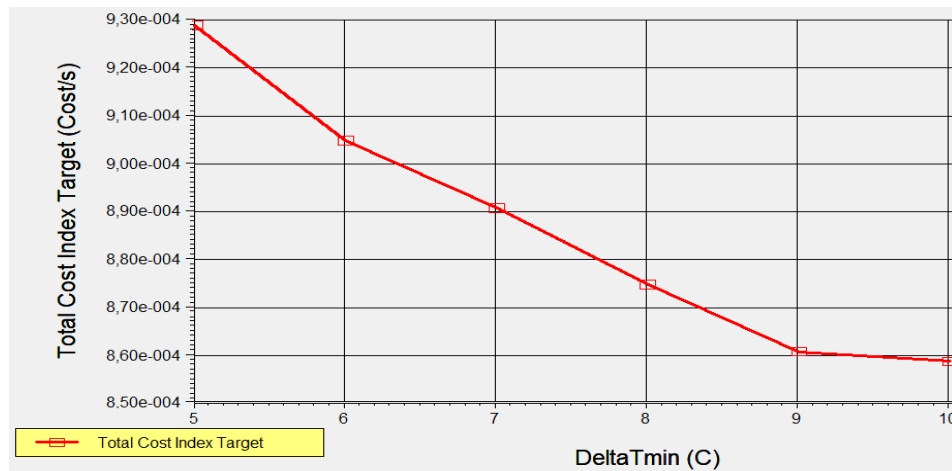


Figura A3. 1-Evolución del índice de coste total frente al  $\Delta T_{min}$  (°C).



## BIBLIOGRAFÍA

- Baleta, B., 2019. Simulation and Heat Integration of downstream Processing of Aqueous Acetone-Butanol-Ethanol Solutions. Bachelor thesis, TU Wien.
- CHEN, H., CAI, D., CHEN, C., WANG, J., QIN, P. y TAN, T., 2018. Novel distillation process for effective and stable separation of high-concentration acetone-butanol-ethanol mixture from fermentation-pervaporation integration process. *Biotechnology for Biofuels*, vol. 11, no. 1, pp. 1-13. ISSN 17546834. DOI 10.1186/s13068-018-1284-8. Disponible en: <https://doi.org/10.1186/s13068-018-1284-8>.
- J.G. Crespo, C. Brazinha, Fundamentals of pervaporation. En: Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation, Editores: A. Basile, A. Figoli, M. Khayet, Woodhead Publishing, 2015.
- DORTMUND DATA BANK. Vapor-Liquid Equilibrium Data. Consultado en 15/06/2020. Disponible en: <http://www.ddbst.com/en/EED/VLE/VLE%201-Butanol%3BWater.php>
- Erichsen, L. Brennst.-Chem., 1952, 33, 166 The critical solution temperatures in the homologous series of primary normal alcohols.
- Fernández, A., 2020. La contaminación de los combustibles fósiles nos sale muy cara. Consultado en 02/06/2020. Disponible en: <https://es.greenpeace.org/es/noticias/la-contaminacion-de-los-combustibles-fosiles-nos-sale-muy-cara/>
- González, D., 2020. Membranas de fibras huecas para la recuperación de butanol mediante pervaporación. Trabajo fin de máster, Universidad de Cantabria.
- HÖÖK, M. y TANG, X., 2013. Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change- A review. *Energy Policy*, vol. 52, pp. 797-809. ISSN 03014215. DOI 10.1016/j.enpol.2012.10.046.
- KUJAWSKA, A., KUJAWSKI, J., BRYJAK, M. y KUJAWSKI, W., 2015. ABE fermentation products recovery methods - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 48, pp. 648-661. ISSN 18790690. DOI 10.1016/j.rser.2015.04.028. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.028>.

## Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación

- LUIS, P. y VAN DER BRUGGEN, B., 2015. *Pervaporation modeling: State of the art and future trends*. S.I.: Elsevier Ltd. ISBN 9781782422563. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-78242-246-4.00004-0>.
- LUYBEN, W.L. y CHIEN, I., 2010. HYBRID DISTILLATION – PERVAPORATION. , pp. 429-450.
- NIMCEVIC, D. y GAPES, J.R., 2000. The acetone-butanol fermentation in pilot plant and pre-industrial scale. *Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology*, vol. 2, no. 1, pp. 15-20. ISSN 14641801.
- NORKOBILOV, A., GORRI, D. y ORTIZ, I., 2017. Process flowsheet analysis of pervaporation-based hybrid processes in the production of ethyl tert-butyl ether. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 92, no. 6, pp. 1167-1177. ISSN 10974660. DOI 10.1002/jctb.5186.
- PENG, P., SHI, B. y LAN, Y., 2011. A review of membrane materials for ethanol recovery by pervaporation. *Separation Science and Technology*, vol. 46, no. 2, pp. 234-246. ISSN 01496395. DOI 10.1080/01496395.2010.504681.
- PUGAZHENDHI, A., MATHIMANI, T., VARJANI, S., RENE, E.R., KUMAR, G., KIM, S.H., PONNUSAMY, V.K. y YOON, J.J., 2019. Biobutanol as a promising liquid fuel for the future - recent updates and perspectives. *Fuel*, vol. 253, no. May, pp. 637-646. ISSN 00162361. DOI 10.1016/j.fuel.2019.04.139. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.139>.
- Ritchie H., Roser, 2019. Fossil Fuels in Our World in Data. Consultado en 02/06/2020. Disponible en: <https://ourworldindata.org/fossil-fuels>
- SHAO, P. y HUANG, R.Y.M., 2007. Polymeric membrane pervaporation. *Journal of Membrane Science*, vol. 287, no. 2, pp. 162-179. ISSN 03767388. DOI 10.1016/j.memsci.2006.10.043.
- Silva, E.A., 2012. Simulación de intercambiadores de calor, diseño de redes de intercambio calórico y estimación de costos usando Aspen. Trabajo de titulación. Universidad de Magallanes.